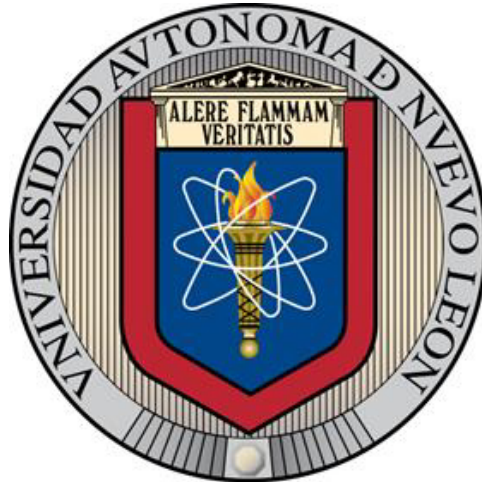


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**FABRICACIÓN DE UN MATERIAL HÍBRIDO EN BASE A
NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLOMO Y OXIDO DE GRAFENO
REDUCIDO PARA APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS.**

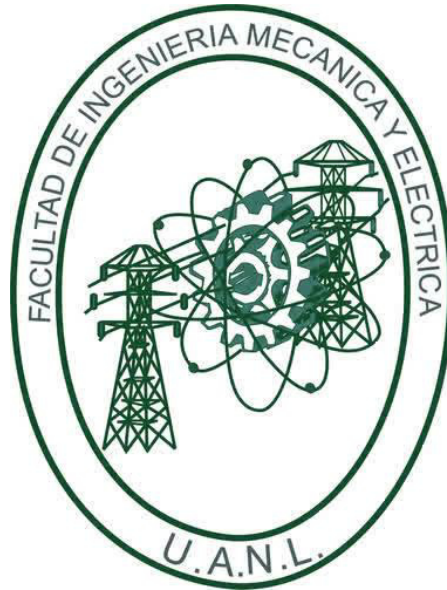
POR

I.F. ALAN RICARDO LARA CANCHE

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD
EN MATERIALES**

JUNIO, 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**FABRICACIÓN DE UN MATERIAL HÍBRIDO EN BASE A
NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLOMO Y OXIDO DE GRAFENO
REDUCIDO PARA APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS.**

POR

I.F. ALAN RICARDO LARA CANCHE

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD
EN MATERIALES**


SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO,

JUNIO DE 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

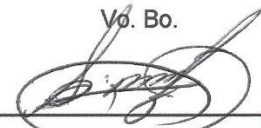
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis titulada **"FABRICACIÓN DE UN MATERIAL HÍBRIDO EN BASE A NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLOMO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS"** realizada por el alumno **Alan Ricardo Lara Canche**, con número de matrícula 1882235, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis


Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez
Asesor


Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor


Dra. Diana Fabiola García Gutiérrez
Revisor

Vó. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, junio del 2018

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento primeramente a mi familia por todo el apoyo que me dieron para poder realizar mis estudios de maestría.

A mi asesor el Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez por orientar y soportar mi investigación aquí en la Universidad Autónoma de Nuevo León, por todo su apoyo y sobre todo por haber creído en mí.

A mis sinodales la Dra. Selene Sepulveda Guzmán y la Dra. Diana Fabiola García Gutiérrez, por el tiempo empleado en la revisión de este documento y sus valiosas aportaciones

A la FIME y a la UANL por la formación académica que recibí en sus instalaciones durante el periodo agosto del 2016 a julio del 2018.

Al CIDIIT de la UANL por darme acceso a sus instalaciones e infraestructura para el desarrollo experimental de mi tesis.

Al CONACyT por haber otorgado una beca para realizar mis estudios de maestría.

Al personal académico y administrativo de FIME y del CIDIIT quienes siempre me han atendido de una forma amable y respetuosa.

A mis amigos y compañeros por estar apoyándome, ayudándome para sacar adelante este trabajo. Jenny, Chavito gracias por todo el apoyo brindado.

Contenido

Lista de figuras	vii
Lista de tablas	x
Resumen	xi
1 Introducción	i
1.1 Semiconductores	1
1.1.1 Teoría de bandas	1
1.1.2 Excitones	3
1.1.3 Confinamiento cuántico	4
1.2 Sulfuro de plomo (PbS)	6
1.3 Grafeno	10
1.3.1 Propiedades del grafeno	11
1.3.1.1 Propiedades electrónicas del grafeno	11
1.4 El óxido de grafeno	12
1.4.1 Propiedades del óxido de grafeno.	13
1.4.1.1 Propiedades electrónicas de óxido de grafeno	13
1.4.1.2 Reducción química del óxido de grafeno	14
1.4.1.3 Reducción térmica del óxido de grafeno	15
1.4 Materiales híbridos basados en nanomateriales.	17
1.4.1 Materiales híbridos nanoestructurados basados en grafeno/óxido de grafeno.	18
1.4.2 Materiales híbridos basados en grafeno y nanopartículas de PbS	20
1.5 Hipótesis	24
1.6 Objetivos	24
1.6.1 Objetivo general	24
1.6.2 Objetivos específicos	24
2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
2.1 Reactivos y materiales	26
2.2 Síntesis de nanopartículas de PbS	26
2.3 Depósito de las películas delgadas de PbS y GO	27
2.4 Reducción de las películas delgadas de PbS y GO	30

2.5 Caracterización del material híbrido.....	30
2.5.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano.....	30
2.5.2 Espectroscopía Raman.....	31
2.5.3 Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X	32
2.5.4 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	32
2.5.5 Microscopia electrónica de barrido	33
2.5.6 Determinación de los espesores de las películas del material híbrido.	34
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1 Caracterización del material híbrido por espectroscopia UV-Vis-NIR....	37
3.1.1 Caracterización de las dispersiones utilizadas en la fabricación del material híbrido.....	37
3.1.2 Caracterización óptica de las películas del material híbrido.	38
3.2 Espectroscopia Raman	41
3.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	43
3.4 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).....	50
3.5 Análisis morfológico de las películas del material híbrido.	53
3.6 Propiedades eléctricas y fotorespuesta.....	55
4 CONCLUSIONES	59
Conclusiones.....	60
Recomendaciones.....	61
REFERENCIAS	62

Lista de figuras.

- Figura 1. Representación esquemática de la estructura de bandas en los distintos tipos de materiales...**2**
- Figura 2. Representación esquemática de la densidad de estados para un sistema 3D, 2D, 1D y 0D...**4**
- Figura 3. a) Espectros de absorción de las nanopartículas de sulfuro de plomo, b) imágenes de HRTEM de los nanocristales de PbS...**7**
- Figura 4. a) Evolución temporal de los picos de absorción de las nanopartículas de PbS, b) imagen típica de TEM de las nanopartículas sintetizadas...**8**
- Figura 5. Espectros de absorción de UV-Vis-NIR para diferentes sistemas de nanopartículas a) ácido acético, b) ácido hexanoico, c) ácido benzoico, d) ácido mirístico; (e) resultados de resistencia calculados a partir de las curvas I-V...**9**
- Figura 6. Imagen de la estructura cristalina hexagonal del grafeno...**10**
- Figura 7. Los orbitales de enlace π toman la forma de una distribución electrónica continua por arriba y por debajo del anillo...**11**
- Figura 8. Estructura de bandas del grafeno comparada con los demás materiales...**12**
- Figura 9. Estructura del óxido de grafeno (GO)...**13**
- Figura 10. Diagramas esquemáticos para la reducción del GO con hidracina (A) grupos epóxidos y (b) grupos carbonilos...**14-15**
- Figura 11. Gráfico mostrando la evolución de los distintos enlaces encontrados en los análisis de XPS en funciones de la temperatura...**16**
- Figura 12. Conductividad adquirida al reducir térmicamente el óxido de grafeno en función de la fracción de carbón con hibridación sp^2 presente en el material...**16**
- Figura 13. Esquema de los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno...**17**
- Figura 14. Diseño esquemático de las celdas solares (a) usando meso TiO_2 , (b) meso STO. (c) curva J-V características para dos celdas solares de STO con tamaños de 200 nm(rojo) y 350 nm(azul)...**18**
- Figura 15. (a) Diseño esquemático del material híbrido fabricado usando grafeno y nanopartículas de ZnO , (b) Espectro de fotocorriente para el detector. (c) Curva de detectividad en función de la intensidad de la luz UV...**19**

- Figura 16. (a) Ilustración esquemática de la celda solar de grafeno y nanocristales semiconductores, b) Interacción de transferencia de electrones. las líneas azules indican los portadores de carga de los QD al grafeno...**20**
- Figura 17. Diseño esquemático de los dispositivos fabricados PbS (a), PbS/SG (b), PbS/SG (9L) (c); Der. espectro de absorción UV-Vis del PbS (línea negra), y PbS/SG (línea roja) ...**21**
- Figura 18. a) Espectros de absorción de PbS y Grafeno/PbS, b) Espectro de fotoluminiscencia de PbS y grafeno/PbS...**22**
- Figura 19. (a) Imagen de STEM de PbS decorando el GO, (b) Survey de XPS (c) picos de C 1s, (d) Curva representativa en función del tiempo de la fotocorriente con una fuente de iluminación NIR. La fuente de NIR fue encendida y apagada cada 30 segundos...**23**
- Figura 20. Síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo...**27**
- Figura 21. (a) Dispersión de las nanopartículas de PbS en Hexano, (b) Dispersión de GO en etanol...**28**
- Figura 22. Diseño esquemático del material híbrido formado por de capas de nanopartículas de PbS y dos capas de GO...**29**
- Figura 23. (a) Horno de proceso de calentamiento rápido (RTP), (b) Molécula de hidracina.....**30**
- Figura 24. Imagen del equipo Cary 5000 UV-Vis-Nir utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas del material híbrido...**31**
- Figura 25. Imagen del equipo Thermo Scientific Raman DXR 2, utilizado para la caracterización del material híbrido...**31**
- Figura 26. Imagen del equipo XPS K-Alpha Thermo Scientific, utilizado para la caracterización del material híbrido...**32**
- Figura 27. Imagen del equipo FTIR Interspec 200-X, utilizado para la caracterización del material híbrido...**33**
- Figura 28. Imagen del equipo SEM Hitachi SU8020, utilizado para la caracterización morfológica del material...**33**
- Figura 29. Imagen del perfilómetro Alpha-Step D-100, utilizado para la obtención de espesores de las películas...**34**
- Figura 30. Imagen del equipo Keithley modelo 6487 utilizado para realizar las mediciones de fotorespuesta y curva I-V. (b) Diseño esquemático de los parámetros requeridos para el cálculo de resistividad...**35**

- Figura 31. Espectros de UV-Vis-NIR de las dispersiones de GO, sin proceso de reducción...**37**
- Figura 32. (a) Espectro de UV-Vis-NIR de la dispersión de PbS y (b) Imagen de TEM de las nanopartículas de PbS...**38**
- Figura 33. Variación del coeficiente de absorción (α) de las películas de (a) PbS y (b) GO, sin reducción ...**39**
- Figura 34. Variación de $(\alpha h\nu)^2$ con respecto a la energía para las películas de (a) PbS y (b) GO...**40**
- Figura 35. Variación del coeficiente de absorción (α) de las películas de (a) GO/PbS, (b) GOQr, (c) GOTr300°, (d) GOTr400°, (e) GOTr500°...**41**
- Figura 36. Espectros de Raman de (a) GO, (b) GO/PbS, (c) GOQr, (d) GOTr300°, (e) GOTr400° y (f) GOTr500°...**42**
- Figura 37. Espectros generales de XPS de las películas delgadas de: (a) PbS, (b) GO, (c) GO/PbS, (d) GOQr, (e) GOTr300°, (f) GOTr400° y (g) GOTr500°...**44**
- Figura 38. Deconvolución de los espectros de XPS del C 1s (a) GO, (b) GO/PbS, (c) QrGO, (d) GOTr300°, (e) GOTr400°, (f) GOTr500°...**46**
- Figura 39. Deconvolución de los espectros de XPS del Pb 4f (a) PbS, (b) GO/PbS, (c) QrGO, (d) GOTr300°, (e) GOTr400°, (f) GOTr500°...**48**
- Figura 40. Espectros de porcentaje atómico mostrando los elementos constituyentes: C (Rosa), Pb (Negro), S (azul) y O (Verde) para cada una de: (a) GO/PbS, (b) QrGO, (c) GOTr300°, (d) GOTr400°, (e) GOTr500°...**49**
- Figura 41. Espectros FTIR de las muestras de (a) PbS y (b) GO...**52**
- Figura 42. Espectros FTIR de las muestras del material híbrido (a) GO/PbS, (b) QrGO, (c) GOTr300°, (d) GOTr400° y GOTr500°...**52**
- Figura 43. Micrografías de SEM que muestran la morfología de las películas elaboradas (a) PbS, (b) GO, (c) GO/PbS (d)GOQr, (e) GOTr300° (f) GOTr400° (g) GOTr500° y (h) imagen de 100x de GOTr500°...**54**
- Figura 44. Espectros de fotocorriente para las muestras fabricadas (a) PbS, (b) GO/PbS, (c) GOQr, (d) GOTr300°, (e) GOTr400°, (f) GOTr500°...**57**

Lista de tablas

Tabla 1	Estructura dimensional y densidad de estados de cada nanoestructura... 5
Tabla 2	Radios de excitón de Bohr (a_B), electrón (a_e) y hueco (a_h) de semiconductores típicos utilizados para preparar puntos cuánticos coloidales ... 6
Tabla 3	Estatus de los grupos funcionales eliminados debido a la reducción térmica y con hidracina del óxido de grafeno... 17
Tabla 4	Características fotovoltaicas de PbS, PbS/SG (5I), PbS/SG (9I) ... 21
Tabla 5	Películas sintetizadas por método de dip coating ... 29
Tabla 6	Espesores de las diferentes películas del material híbrido... 39
Tabla 7	Valores de I_D/I_G para las muestras caracterizadas ... 43
Tabla 8	Relación de porcentajes atómicos C/O para las diferentes muestras por XPS... 47
Tabla 9	Resultados de resistividad calculados a partir de las curvas I-V obtenidas de las películas del material híbrido... 55

Resumen

Las nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS) han cobrado gran relevancia en la actualidad para aplicaciones optoelectrónicas, lo que ha llevado a un desarrollo de este material en aplicaciones de celdas solares, fotodetectores, etc. El principal problema que presenta el PbS es que los dispositivos fabricados a partir de este material han mostrado valores de resistividades muy altos ya que no existe un buen transporte de cargas por parte de las películas delgadas fabricados a partir de nanopartículas. Es por este detalle que se propone el uso de óxido de grafeno reducido (rGO) para la fabricación de un material híbrido a base de nanopartículas de PbS y rGO, ya que este presenta elevados valores de conductividad eléctrica y permite un buen transporte de portadores de carga, lo que mejoraría las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas a base del material híbrido, en comparación de las películas delgadas a base de nanopartículas de PbS.

En este trabajo se realizó la fabricación de un material híbrido utilizando técnicas físicas, tales como *dip coating*, para el depósito de película delgada realizando una estructura de capas combinando el GO y el PbS, las cuales fueron reducidas utilizando métodos químicos y térmicos.

Se estudiaron las propiedades ópticas y estructurales de las películas formadas por el material híbrido utilizando espectroscopia de absorción óptica de UV-Vis-NIR, espectroscopia RAMAN, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), y espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR). La morfología superficial se estudió mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Por último, se evaluaron las propiedades eléctricas y valores de corriente fotogenerada.

Se logró con éxito la reducción del GO utilizando métodos térmicos y químicos, y debido a esto se observó una mejora en las propiedades eléctricas del material híbrido, ya que se presenta una disminución en la resistividad del mismo, la cual en un principio era de $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, para finalmente lograr alcanzar valores de resistividad de $9.86 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

1

Introducción



1.1 Semiconductores

Los semiconductores son materiales que se comportan como un material conductor o aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en que se encuentre, las impurezas que contengan y cuya conductividad eléctrica puede controlarse para su uso en dispositivos electrónicos tales como transistores, diodos o circuitos integrados¹.

Estos materiales se comportan como aislantes a bajas temperaturas, pero a temperaturas más altas se comportan como conductores. La razón de esto es que los electrones de valencia están ligeramente ligados a sus respectivos núcleos atómicos, pero no lo suficiente, ya que, al suministrarles energía externa, son capaces de abandonar el átomo para circular por la red cristalina. En cuanto un electrón abandona un átomo, en su lugar deja un hueco que puede ser ocupado por otro electrón que estaba circulando por la red.

Entre los materiales conocidos con propiedades semiconductoras se encuentran elementos del grupo IV de la tabla periódica como el silicio y el germanio, compuestos semiconductores formados por elementos de los grupos III-V como el Arsenuro de Galio (GaAs) y el Fosfuro de Indio (InP); semiconductores IV-VI como el Sulfuro de Plomo (PbS), y el Selenuro de Plomo (PbSe) así como compuestos ternarios como el CuInSe_2 y cuaternarios como el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Por otra parte, los materiales semiconductores pueden ser cristalinos o amorfos. Un semiconductor cristalino es aquel que presenta un arreglo estructural de átomos (base) ordenado en el espacio de acuerdo con un determinado patrón geométrico (red de Bravais), mientras que uno amorfo lo presenta desordenado, como consecuencia sus propiedades eléctricas son inferiores, comparadas contra las de uno cristalino. Un sólido cristalino está formado por un conjunto de átomos muy próximos entre sí, este hecho hace que los electrones de su última capa sufran la interacción de los átomos vecinos lo que ocasiona que los niveles energéticos de cada átomo se vean afectados, resultando en un traslape de orbitales formando bandas de energía².

1.1.1 Teoría de bandas

La teoría de bandas provee de un marco teórico que permite la explicación del comportamiento de los materiales semiconductores. Las bandas de energía (o bandas permitidas) se encuentra separadas por brechas denominadas bandas prohibidas (E_g).

La banda de energía superior, que consiste en los estados desocupados del sólido, es llamada banda de conducción (BC), cuando los electrones se encuentran en esta banda pueden moverse libremente en el sólido y pueden, por lo tanto, conducir corriente cuando se les es aplicado un campo eléctrico. La banda correspondiente a los niveles ocupados más externos en los átomos individuales es llamada banda de valencia (BV), aquí los electrones permanecen fuertemente enlazados a sus átomos respectivos, tienen una menor energía potencial y tienden a permanecer en la banda, por lo tanto, no son capaces de participar en la conducción eléctrica³.

En un material conductor la posición en energía del borde superior de la banda de valencia es mayor que la de los electrones de la banda de conducción. Así, las bandas se superponen como se muestra en la figura 1 y muchos electrones de valencia se sitúan sobre la banda de conducción con suma facilidad y, por lo tanto, con opción de circular por el medio sin necesidad de una excitación adicional.

En un semiconductor sigue existiendo separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, pero la brecha de energía entre ambas es mucho más pequeña que en un material aislante como se observa en la figura 1, de modo que, con un incremento pequeño de energía, los electrones que se encuentran en la banda de valencia “saltan” a la banda de conducción y pueden circular por el medio. Cuando un electrón se mueve de la banda de valencia a la de conducción deja un hueco en la banda de valencia que también se considera como un portador de carga eléctrica.

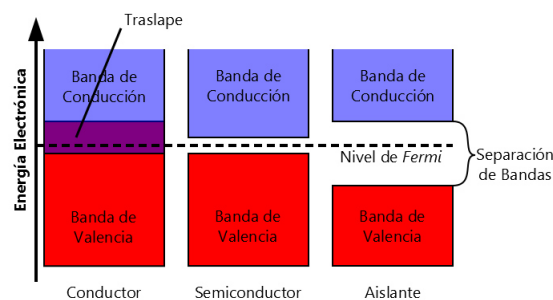


Figura 1 Representación esquemática de la estructura de bandas en los distintos tipos de materiales.

En un aislante la posición en energía del mínimo de la banda de conducción se encuentra con una separación mayor que la energía del máximo de la banda de valencia, como se observa en la figura 1. En este caso, existe una brecha entre la banda de valencia y la de conducción de modo que, los electrones de valencia no pueden acceder a la banda

de conducción que se encuentra vacía. Algunos ejemplos de valores de band gap para materiales aislantes: Flourografano con C_2FH 7.5 eV ⁴, y grafano, material que consiste en la combinación del grafeno el cual está completamente saturado con hidrogeno y tiene un valor de E_g de 5.34 eV. ⁵

Cuantitativamente se considera que un material es un semiconductor cuando el ancho de su banda prohibida, también llamado band gap (E_g), está entre 0.5 eV y 4 eV⁶. Materiales con valores mayores de band gap se consideran aislantes.

1.1.2 Excitones

Cuando un electrón sufre una transición de la banda de valencia a la banda de conducción se forma un par neutro enlazado electrostáticamente denominado excitón. La formación del excitón se debe al enlace que existe debido a la interacción coulombica entre la carga negativa del electrón y la carga positiva del hueco. Esta interacción coulombica lleva a la formación de una órbita estable que puede ser representada como un sistema hidrogenoide, y cuyo valor se define como el radio de excitón de Bohr.

El radio de excitón de Bohr es igual a la suma de los radios de las orbitas de mayor probabilidad de localización del electrón y del hueco, y viene dado por la ecuación 1. Sin embargo, a pesar de que la transición de los electrones depende principalmente de que se les aplique una cantidad mínima de energía necesaria, la generación de excitones depende de igual manera del tamaño del material, por lo que los excitones se generaran mayoritariamente en los casos que exista en confinamiento cuántico en alguna de las dimensiones del material ⁷.

$$a_B = \frac{\hbar^2 \kappa}{ae^2}, \quad a = \frac{m_e m_h}{(m_e + m_h)} \quad (1)$$

Donde \hbar esta definida como la constante reducida de plank, κ es una constante dieléctrica, m_e y m_h corresponden a la masa efectiva del electrón y hueco respectivamente, e es la carga del electrón y a es el radio del nanocrystal del material semiconductor.

Dependiendo en la energía de enlace, pueden existir dos tipos de excitones en materiales cristalinos, los excitones tipo:

- Wannier-Mott o también llamados excitones libres.
- Excitones tipo Frenkel, también llamados excitones ligeramente enlazados.

Los excitones Wannier-Mott son comúnmente observados en materiales semiconductores y estos excitones tienen una energía de enlace de 0.01 eV y son estables a temperaturas criogénicas dado que la energía máxima del fonón es de aproximadamente 0.025 eV. Mientras que los excitones tipo Frenkel son encontrados en cristales aislantes y en cristales moleculares, tienen una energía de enlace del orden de entre 0.1 eV a 1 eV y son más estables a T ambiente.⁷

La estabilidad de los excitones libres también dependerá fuertemente de la pureza de la muestra, ya que, las impurezas que se encuentren presentes pueden liberar electrones o huecos libres en el medio, que pueden llegar a interferir con las interacciones coulómbicas en el excitón y por lo tanto reducirán fuertemente su energía de enlace.

1.1.3 Confinamiento cuántico

Cuando reducimos las dimensiones de un material hasta escalas nanométricas, conlleva a que el movimiento de los electrones este restringido en una región muy pequeña de espacio, esto es conocido como confinamiento cuántico.

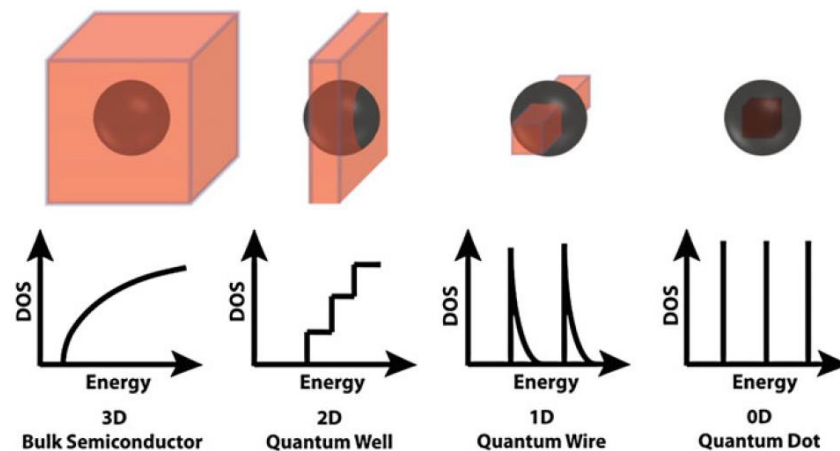


Figura 2 Representación esquemática de la densidad de estados para sistemas confinados en (3D, 2D, 1D y 0D).

El grado de confinamiento que presente el material depende de la cantidad de dimensiones que se vean reducidas, por ejemplo, en materiales que presentan la característica que sus dimensiones están por encima de la escala micrométrica, los electrones no encuentran ninguna restricción a su movimiento, por lo tanto, en estos materiales no existe el confinamiento cuántico. Por otro lado, si una dimensión del material es reducida a escala nanométrica y el movimiento de los electrones se limita

únicamente a dos dimensiones, se obtiene lo que se conoce como un quantum well o barrera cuántica, la reducción en dos dimensiones provoca un quantum wire, alambres cuánticos; y la reducción en tres dimensiones a una escala nanométrica provoca quantum dots o puntos cuánticos, como se muestra en la figura 2.

Una consecuencia a la reducción en las dimensiones en los materiales es que la estructura electrónica del material sufre cambios, un recurso para entender estos cambios es recurrir al concepto de densidad de estados. La densidad de estados electrónicos en un sistema físico caracteriza el número existente de estados energéticos disponibles por unidad de energía, en la figura 2 se observa cómo puede ser representado para cada una de las dimensiones de manera esquemática.

Cuando un sistema se encuentra en Bulk, este no presenta ningún tipo de reducción en alguna de sus dimensiones, por lo que el electrón puede ocupar un continuo de niveles energéticos, y la densidad de estados electrónicos disponibles es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la energía. Cuando existe confinamiento cuántico en una sola dimensión la densidad de estados exhibe un comportamiento escalonado y la función que describe este comportamiento se encuentra en la tabla 1. Para el caso del confinamiento en dos dimensiones y en las 3 dimensiones que corresponden a los hilos cuánticos y los puntos cuánticos respectivamente los niveles energéticos se encuentra discretizados y cada uno representa un estado electrónico cuantizado en la dirección del confinamiento.

Tabla 1 Estructura dimensional y densidad de estados de cada nanoestructura.

Estructura	Confinamiento cuántico	Dimensiones libres	$D(E)$
Bulk	-----	3	$E^{1/2}$
Quantum Well	1-Dimensión	2	E^0
Quantum Wire	2-Dimensiones	1	$E^{-1/2}$
Quantum Dot	3-Dimensiones	0	-----

El radio del excitón de Bohr (a_B) se utiliza a menudo para evaluar el grado de confinamiento de un nanocrystal semiconductor de radio “a”, cuando se realiza el análisis de datos experimentales, es necesario considerar tres diferentes regímenes: $a > a_B$, $a \sim a_B$ y $a < a_B$ que corresponden al confinamiento débil, intermedio y regímenes de confinamiento fuerte, respectivamente. Si el radio de un nanocrystal semiconductor se

reduce más que su radio de excitón de Bohr, se dice que el excitón está fuertemente confinado en un volumen limitado y en este sistema la densidad de estados de electrones y huecos están completamente cuantizados, por lo tanto, sus niveles energéticos son líneas discretas y simulan niveles energéticos de un átomo aislado.

En la tabla 2 se representan los valores de radios de excitón, hueco y electrón de Bohr para algunos semiconductores que se han utilizado para la preparación de puntos cuánticos⁸.

Tabla 2 Radios de excitón de Bohr (a_B), electrón (a_e) y hueco (a_h) de semiconductores típicos utilizados para para preparar puntos cuánticos coloidales. [7]

	$a_B(nm)$	$a_e(nm)$	$a_h(nm)$
II-VI: CdSe	3	3	<1
II-VI: CdS	2	2	<1
III-V: InP	9	7	2
III-V: GaAs	10	8	1
IV-VI: PbS	20	10	10
IV-VI: PbSe	47	23	24

Esta característica de niveles discretos en lugar de tener bandas es lo que provoca que la cantidad de energía necesaria para que ocurra una transición electrónica de un estado basal a un estado excitado se vea incrementada, y por lo tanto que el material tenga un valor mayor de E_g . Gracias a esta propiedad, existen diversos materiales semiconductores que tienen la capacidad de variar la región del espectro electromagnético en la cual absorben, y esto puede lograrse modificando el tamaño de la partícula⁹, como sucede en los calcógenos de plomo, y de manera particular con el sulfuro de plomo (PbS).

1.2 Sulfuro de plomo (PbS)

El sulfuro de plomo (PbS) es un material semiconductor IV-VI, que presenta un potencial para poder ser utilizado en diversas aplicaciones en el campo de la optoelectrónica debido a los altos valores de radio de excitón de Bohr que presenta, comparado con otros materiales semiconductores tipo II-VI y III-V. El PbS presenta una semejanza entre los radios de electrón y hueco de Bohr que suponen una mayor ventaja sobre otros semiconductores para la obtención de puntos cuánticos que presenten un fuerte confinamiento, ya que no es necesario reducir el tamaño de la partícula de 2 a 8 veces

por debajo del radio de electrón de Bohr, para que los huecos presenten confinamiento cuántico.

Debido a lo mencionado anteriormente, en los últimos años una gran cantidad de investigadores han encontrado diversas rutas de síntesis que lleven a la obtención de nanoestructuras de PbS con diferentes tamaños y morfologías; de entre las cuales se pueden mencionar estructuras en forma de película delgada, nanoestructuras en diferentes formas, donde cada una de estas formas presentará una estructura electrónica característica según sus propiedades y morfología¹⁰.

Existe una gran variedad de rutas de síntesis químicas para la obtención de nanopartículas de PbS, estas rutas de síntesis se pueden clasificar en dos grupos, según el medio en el cual se lleve a cabo la reacción, es decir si la reacción se produce en un medio acuoso o dentro de un medio orgánico.

En primer lugar se puede mencionar la síntesis realizada por Hines y Scholes (2003)¹¹ quienes lograron sintetizar nanopartículas de PbS utilizando óxido de plomo (PbO) como el precursor de plomo y sulfuro de trimetilsilil (TMS) como precursor de azufre, todo esto fue realizado en un medio orgánico de 1-octadeceno (ODE) y utilizando como agente estabilizador ácido oleico (AO). Realizaron distintas síntesis a diferentes temperaturas de inyección rápida, esto con el fin de variar el tamaño de las nanopartículas. Como resultados obtuvieron que las muestras presentaran distintos rangos de absorción que fueron desde los 800 a los 1800 nm (figura 3a). De igual manera las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) (figura 3b) sugieren que los nanocristales presentan una alta cristalinidad y no presentan defectos en la red cristalina ni fallas de apilamiento.

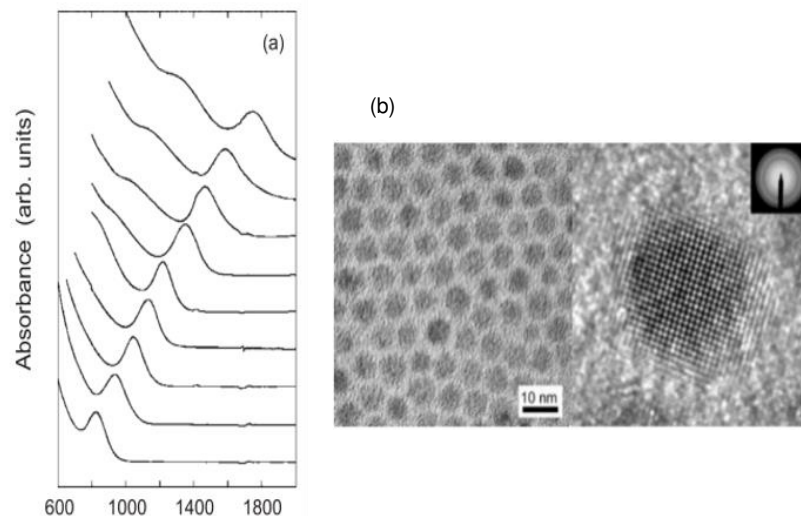


Figura 3 a) Espectros de absorción de las nanopartículas de sulfuro de plomo, b) imágenes de HRTEM de los nanocristales de PbS. [11]

En 2011 Yaxin Yu et al ¹² realizaron la síntesis de nanopartículas de PbS en un medio acuoso usando L-cisteína como agente estabilizador de las nanopartículas. Obtuvieron nanopartículas mono dispersas con un diámetro en promedio de 7 nm (figura 4b). Para este estudio las variables que utilizaron a la hora de realizar las síntesis fueron los tiempos de reacción que fueron de 10 min a 7 h; los cuales variaron los picos de absorción excitónicos en un rango de 601 nm a 642 nm (figura 4a) ya que al aumentar el tiempo de reacción las nanopartículas crecían en tamaño; la relación molar L-Cys/Pb y S/Pb; el valor de pH y finalmente variaron la fuente de azufre.

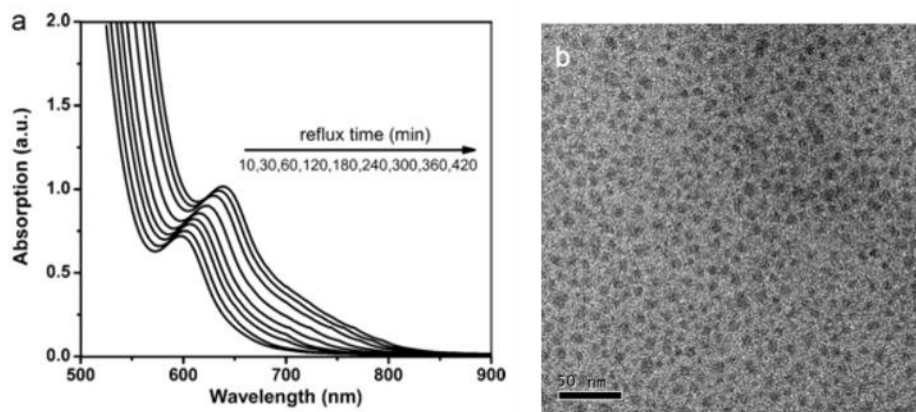


Figura 4 a) Evolución temporal de los picos de absorción de las nanopartículas de PbS, b) imagen típica de TEM de las nanopartículas sintetizadas. [12]

En el grupo de investigación D.F. García Gutiérrez et al ¹³ sintetizaron nanopartículas de PbS usando ácidos carboxílicos con una cadena de C más corta que la del AO para formar el precursor de plomo, y evaluaron las respuestas ópticas y eléctricas, para cada una de las síntesis realizadas. Los resultados de absorción muestran picos para las nanopartículas sintetizadas con ácido acético para diferentes tiempos de crecimiento se observan picos de absorción a los 880, 1150 y 1200 nm aproximadamente. Por otra parte, en las figuras 5b y 5d, que corresponden a la síntesis con ácido hexanoico y mirístico, respectivamente, se observa claramente el pico de absorción de las nanopartículas y estas al ser de menor tamaño este pico se recorre hacia el rango del visible.

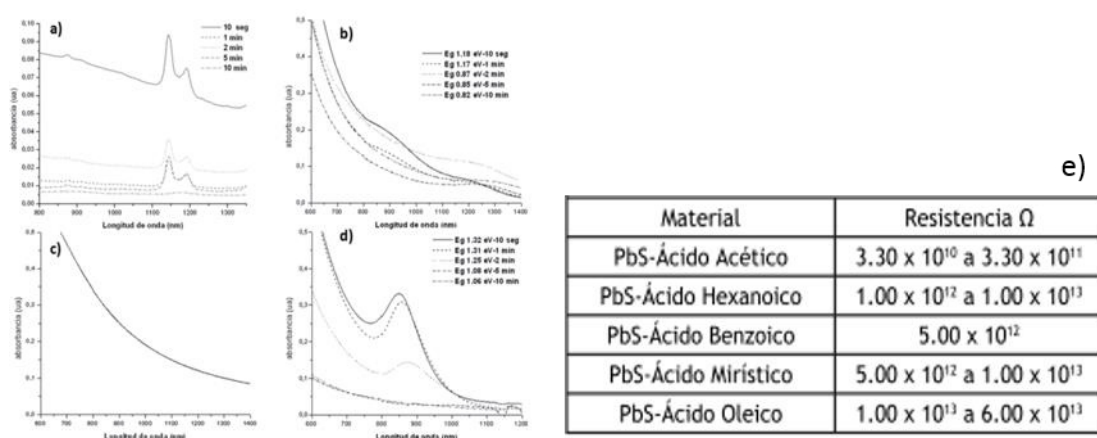


Figura 5 Espectros de absorción de UV-Vis-NIR para diferentes sistemas de nanopartículas a) ácido acético, b) ácido hexanoico, c) ácido benzoico, d) ácido mirístico; (e) resultados de resistencia calculados a partir de las curvas I-V. [13]

De igual forma, en la figura 5e se observan los resultados de las resistencias para cada una de las películas fabricadas con las nanopartículas indicadas, estos valores de resistencia fueron obtenidos a partir de las curvas I vs V. Se aprecia que los resultados de resistencia son altos, sin embargo, es muy claro que las películas más resistivas son aquellas con nanopartículas de PbS sintetizadas con los ácidos carboxílicos de cadenas de átomos de carbono más largas.

Como se observa en los resultados anteriores, las películas delgadas a base de nanopartículas de PbS presentan un valor de resistencia eléctrica muy elevada, independientemente del tipo de agente protector que se utilice como se observó en la figura 5e, mostrada anteriormente, esto debido a que las películas delgadas fabricadas con base en nanopartículas de PbS no presenta buenas propiedades de transporte de

portadores carga, por lo que para poder utilizar de una manera eficiente este material semiconductor en aplicaciones optoelectrónicas, como podrían ser celdas fotovoltaicas, es necesario disminuir este valor de resistencia.

1.3 Grafeno

Descubierto en 2004 por Novoselov ¹⁴ el grafeno ha supuesto una nueva dimensión en el área de los materiales híbridos. Desde entonces, este material ha sido objeto de múltiples investigaciones debido a que presenta una estructura única y unas propiedades electrónicas y mecánicas que han hecho del estudio de este material un tema bastante atractivo para diversas aplicaciones.

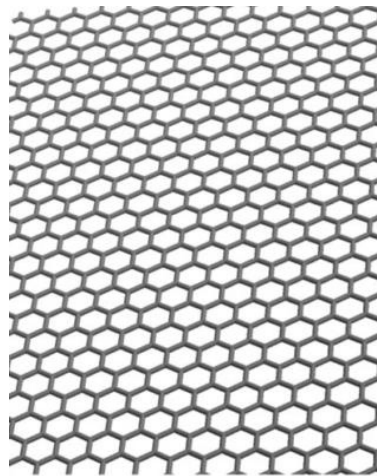


Figura 6 Imagen de la estructura cristalina hexagonal del grafeno [14]

Producir capas individuales de grafeno mediante métodos de fabricación actuales presenta una gran complejidad, por lo que se le puede llamar grafeno a una o varias capas apiladas las cuales se encuentran unidas mediante fuerzas de Van der Waals e interacciones entre orbitales π . Las propiedades del grafeno se ven afectadas por el número de capas que posea el material. En consecuencia, se puede hallar en la literatura diversos términos como el grafeno de una sola capa, doble capa y grafeno de pocas capas generalmente considerado entre 3 y 9 capas, y grafeno multicapa el cual tiene entre 9 y 12 capas; a partir de las 12 capas, el material sufre un comportamiento similar al del grafito.

Debido a que el grafeno presenta estabilidad en su estructura laminar, tiene un arreglo hexagonal casi libre de defectos o impurezas y las casi nulas interacciones que sufren

los electrones al desplazarse a través de esta hoja bidimensional, este material presenta un conjunto de propiedades, sobre todo electrónicas, que lo hacen un material único.

1.3.1 Propiedades del grafeno

Debido a que el grafeno presenta unas atractivas propiedades electrónicas se han dirigido grandes esfuerzos por parte de la comunidad científica para poder entender estas propiedades de una manera más profunda, sería muy simple definir al grafeno únicamente por sus propiedades electrónicas, cuando además presenta otras propiedades interesantes, entre las cuales destacan:

- Una alta conductividad térmica entre 4840 W/mK y 5300 W/mK (Balandin A. et al ¹⁵)
- Alta resistencia mecánica; para una monocapa de grafeno un módulo de Young de $E=1.0$ TPa y una resistencia a la fractura de 130 GPa (Lee C. et al ¹⁶)
- Transmitancia óptica de 97.7% (Nair R.R et al ¹⁷)

1.3.1.1 Propiedades electrónicas del grafeno

El grafeno que está formado por átomos de carbono con una hibridación sp^2 distribuidos de forma hexagonal en un espacio bidimensional, unidos por un enlace covalente, situados a lo largo de un plano y que presentan un aspecto similar a un panel de abeja. Los electrones que se encuentran en los orbitales sp^2 forman entre sí enlaces σ_{C-C} , mientras que los electrones localizados en los orbitales p se posicionan perpendicularmente al plano, solapándose lateralmente y originando orbitales π . Los electrones que se encuentran en estos orbitales están débilmente ligados, lo que les permite moverse de orbital a orbital lo cual contribuye a una distribución electrónica continua (figura 7) y debido a esta movilidad se tiene una conducción eléctrica en toda la superficie planar ^{18,19}.

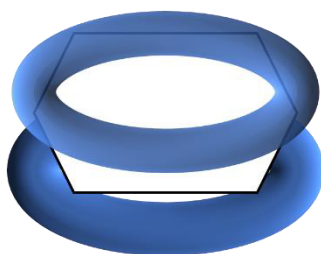


Figura 7 Los orbitales de enlace π toman la forma de una distribución electrónica continua por arriba y por debajo del anillo.

Otro aspecto importante para entender las propiedades electrónicas del grafeno es la estructura de bandas que presenta este material. El comportamiento de las bandas tanto de conducción como de valencia del grafeno tiene una característica poco convencional debido a que el E_g de este material es nulo, similar a lo que ocurre en los materiales conductores, esto se debe a la inusual forma de sus bandas, la cual corresponde a un cono, cercano al nivel de Fermi el valle que representa la banda de conducción se halla pegado en un solo punto al punto más alto de la banda de valencia. El grafeno cuenta con dos tipos de portadores de carga los huecos y los electrones.²⁰

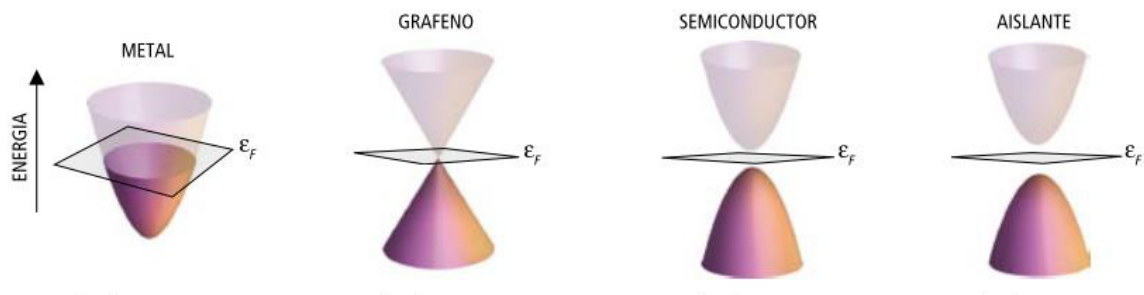


Figura 8 Estructura de bandas del grafeno comparada con los demás materiales. [20]

A pesar de que el grafeno es usado como capa conductora en la cual los electrones o huecos pueden ser transportados; el grafeno puro tiene una limitante de grupos funcionales lo cual impide que este se vea modificado químicamente, además de que sus procesos de depósito en película delgada son muy complejos e involucran cierta dificultad. El óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) se perfilan a ser materiales ideales para poder ser utilizados cuando se necesite de propiedades similares a las del grafeno, ya que, contiene grupos funcionales ricos en oxígeno y defectos en su estructura y numerosos materiales pueden interactuar con el GO y rGO por medio de enlaces covalentes o no covalentes.

1.4 El óxido de grafeno

Preparado en 1859 por el químico británico B.C. Brodie que agregó KClO_3 a una mezcla de grafito con HNO_3 , obtuvo un nuevo compuesto el cual está conformado por carbono, oxígeno e hidrógeno²¹. Posteriormente se realizaron modificaciones al método de síntesis por W.S Hummers y R. E. Offerman²², el cual reduce los tiempos de síntesis y realiza la síntesis de manera más segura. Este compuesto recibe el nombre de óxido de grafeno (GO) el cual es producto de la oxidación del grafito y está formado por capas de

grafeno. Presenta una estructura semiplana en dos dimensiones de hojas de grafeno con varios grupos funcionales oxigenados enlazados mediante enlaces covalentes a través de los átomos de O a la estructura de C en la periferia de las hojas de grafeno. En la figura 9 se puede observar una hoja de grafeno la cual presenta grupos funcionales como carbonilo ($C=O$), carboxilo ($COOH$), epoxi ($C-O-C$) e hidroxilo (OH) ²³.

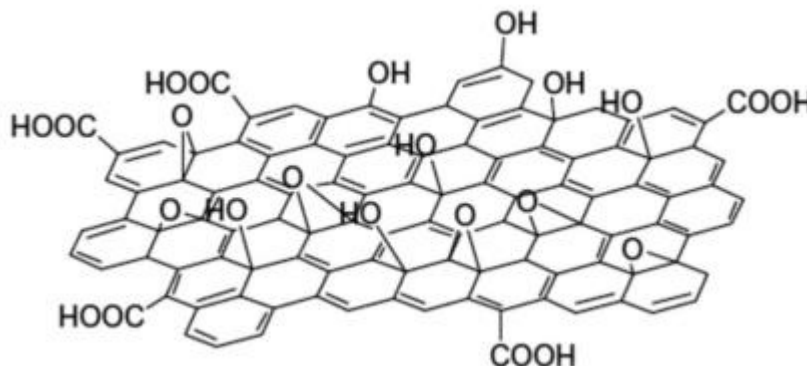


Figura 9 Estructura del óxido de grafeno (GO). [22]

1.4.1 Propiedades del óxido de grafeno.

Debido a la presencia de grupos funcionales en el GO éste presenta un decremento en sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

1.4.1.1 Propiedades electrónicas de óxido de grafeno.

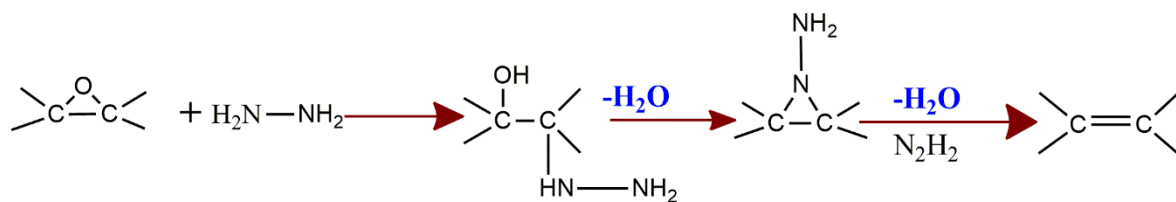
En comparación al grafeno las propiedades electrónicas de las hojas de GO presentan diferencias significativas. Esto debido a que los grupos funcionales y los defectos que se encuentran en las hojas de GO rompen con la estructura de los electrones que se encuentran en los orbitales π inhibiendo el buen transporte de portadores de carga. ²⁴ Las hojas del GO son casi aislantes ya que presentan valores de resistencia de 10^{12} Ω /hoja o mayores. Para poder tener unas propiedades electrónicas en GO similares a las del grafeno, es necesario remover los grupos funcionales que contienen O y otros defectos estructurales que se encuentran en el material. Una alternativa para eliminar estos defectos es la de someter a este material a un proceso de reducción, el cual se puede llevar a cabo por dos vías: utilizando métodos químicos o realizando una reducción térmica ²⁵.

1.4.1.2 Reducción química del óxido de grafeno.

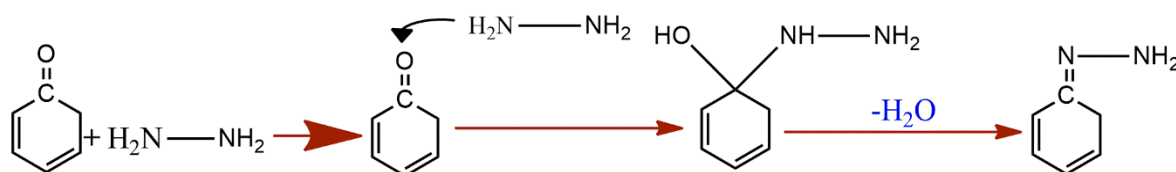
La reducción química del GO está basada en las reacciones químicas a las que está sometido el GO con agentes reductores y en condiciones de temperatura ambiente o un calentamiento moderado, lo cual lo convierte en un método sencillo y barato para la reducción del GO ²⁵.

Entre los agentes que se han utilizado para reducir el óxido de grafeno se encuentran la hidracina (N_2H_4) ²⁶, y el ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) ²⁷, siendo la hidracina el que mejores resultados ha tenido y ha sido aceptado como un buen agente reductor para el GO. A pesar de ser una ruta eficiente para la producción de hojas de GO reducidas químicamente, existen agentes reductores que son tóxicos y de alto costo, por lo que se estudian rutas alternativas para la reducción del GO entre ellas se encuentran la reducción fotocatalítica, solvothermal y reducción electroquímica ²⁵.

A continuación, se hará una descripción del mecanismo de reducción del GO utilizando hidracina. La hidracina elimina los grupos epoxi y carbonilo presentes en la estructura del GO como se muestra en la figura 9. La eliminación del grupo epóxido se da en 2 etapas (figura 10a): primeramente, la hidracina ataca al carbono sp^2 que se encuentra cercano al grupo epóxido en la parte frontal del anillo del grupo epóxido, posteriormente un átomo de H se transfiere del N_2H_4 al epóxido, lo que produce un alcohol hidracino; en la segunda etapa, un segundo átomo de H del alcohol hidracino se transporta del grupo hidracino ($-HN-NH_2$) hacia el grupo hidroxilo ($-OH$), esto nos deja una molécula de agua y una de diazeno (N_2H_2) y el producto desoxigenado²⁸. La eliminación del grupo carbonilo implica la formación de una hidrazona e implica tres pasos (figura 10b). Un grupo amino del N_2H_4 actúa como un nucleófilo atacando al C del grupo carbonilo, debido a esto el doble enlace se rompe. El N pierde protones y un H pasa al O para formar un hidroxilo (OH), mientras que $HN-NH_2$ queda unido al C. Finalmente un segundo H se transfiere al OH para producir una molecular de agua (H_2O) y una hidrazona ($N-NH_2$) el cual queda enlazado al C.²⁹



A)



B)

Figura 10 Diagramas esquemáticos para la reducción del GO con hidracina (A) grupos epóxidos y (b) grupos carbonilos.

1.4.1.3 Reducción térmica del óxido de grafeno

El GO también puede ser reducido utilizando tratamientos térmicos, para esto es necesario someter el material a un calentamiento rápido a elevadas temperaturas y generalmente condiciones inertes. Este mecanismo produce la exfoliación del GO; esta exfoliación se da de la siguiente manera: en la hoja de GO se produce una repentina expansión de los gases CO y CO₂ que se encuentran entre las hojas del material.²⁵ Este aumento rápido de temperatura provoca que los grupos funcionales que contienen O se descompongan en gases, produciendo presiones muy altas las cuales vencen las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidas las hojas de GO provocando su delaminación. El material obtenido es nombrado óxido de grafeno térmicamente reducido (TRGO por sus siglas en inglés).

Mattevi et al.³⁰ investigaron el rol de los grupos funcionales de oxígeno y las fracciones de la hibridación sp² presente en las láminas de GO que estos tienen en la conductividad eléctrica. La figura 11 muestra la evolución de los enlaces C-C y C-O en el GO al ser sometido diferentes temperaturas de tratamiento térmico en condiciones de ultra alto vacío.

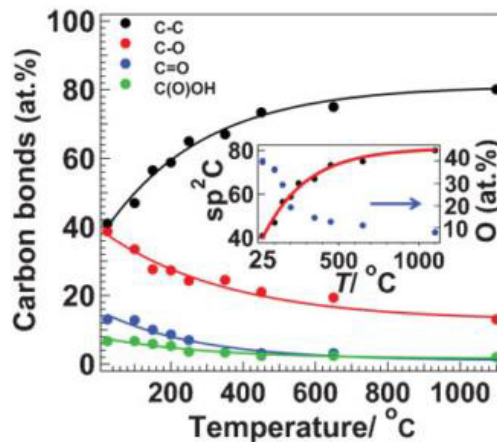


Figura 11 Grafico mostrando la evolución de los distintos enlaces encontrados en los análisis de XPS en funciones de la temperatura. [30]

Se puede observar que entre las temperaturas de 100-250 °C los porcentajes de enlaces C - O en la muestra se reducen y continúan decreciendo conforme la temperatura aumenta, esto se refleja en un aumento de la conductividad de las láminas de GO; la figura 12 muestra la relación de conductividad vs la fracción de carbono sp^2 que se encuentra en el material.

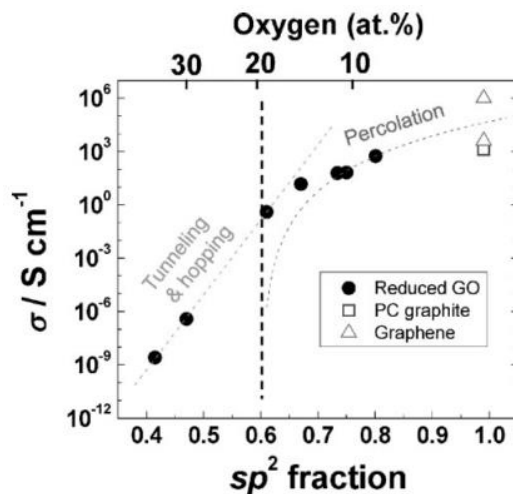


Figura 12 Conductividad adquirida al reducir térmicamente el óxido de grafeno en función de la fracción de carbono con hibridación sp^2 presente en el material. [30]

Finalmente se presenta la tabla 3, la cual nos muestra los grupos funcionales que se eliminan al utilizar los métodos de reducción del GO explicados anteriormente ²⁸.

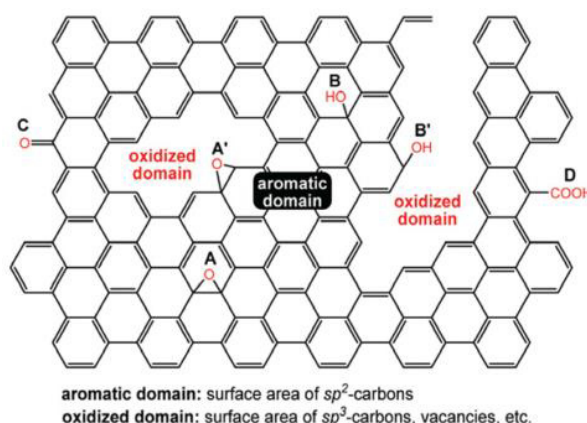


Figura 13 Esquema de los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno. [28]

Tabla 3 Estatus de los grupos funcionales eliminados debido a la reducción térmica y con hidracina del óxido de grafeno. [28]

Grupo Funcional (Figura 13)	Reducción con hidracina a temperatura ambiente	Tratamiento térmico entre 700-1200°C	Reducción con hidracina + tratamiento térmico
A	Removido	No removido	Removido
A'	Convertido en alcohol hidracino	No removido	No Removido
B	Removido	Removido	Removido
B'	No removido	Removido	Removido
C	No removido	No removido	No Removido
D	Parcialmente removido	Removido	Removido

1.4 Materiales híbridos basados en nanomateriales.

Los materiales híbridos nanoestructurados surgen de la combinación de dos o más materiales, con alguna de sus dimensiones en escala nanométrica generalmente contienen una parte orgánica y otra inorgánica y nos ofrecen la posibilidad de diseñar una amplia variedad de nanoestructuras, esto se puede lograr con la combinación de varios de ellos. Esto abre una nueva área de investigación y estudio en el área de la ciencia de los materiales y la nanociencia. Se han empleado materiales híbridos para distintas aplicaciones como pueden ser sensores químicos³¹, sensores ópticos³², dispositivos de almacenamiento de energía³³ y finalmente en dispositivos para aplicaciones optoelectrónicas³⁴.

En el área de la optoelectrónica Bera et al ³⁵ combinaron una capa de la perovskita inorgánica de $SrTiO_3$ como capa para el movimiento de los electrones en una celda solar

de perovskita orgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ la cual mostró un aumento en sus voltaje de circuito abierto del 25% y una eficiencia del 7.55%.

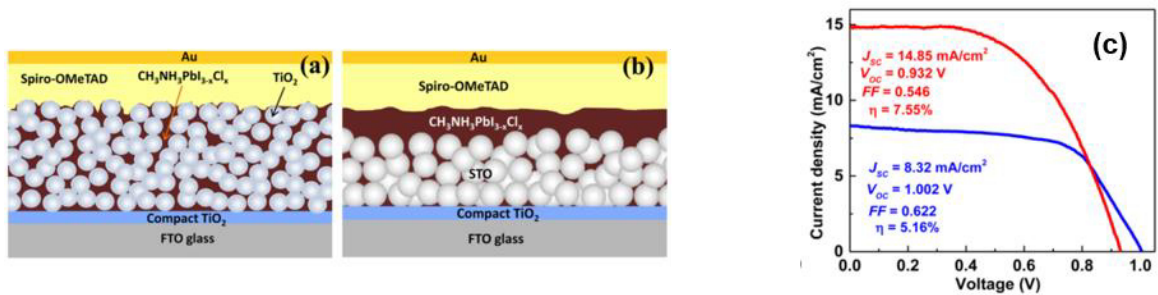


Figura 14 Diseño esquemático de las celdas solares (a) usando meso TiO_2 , (b) meso STO. (c) curva J-V características para dos celdas solares de STO con tamaños de 200 nm(rojo) y 350 nm(azul). [35]

1.4.1 Materiales híbridos nanoestructurados basados en grafeno/óxido de grafeno.

La combinación de materiales inorgánicos y grafeno comúnmente dispone del C bidimensional con nanopartículas de óxidos o de calcogenuros. Las nanopartículas generalmente presentan una forma esférica y tamaños entre 1 y 100 nm. Este tamaño nanométrico, en comparación con otras partículas que presentan tamaños en el orden de las micras, es lo genera una ventaja, y permite que se tengan propiedades físicas y químicas distintas a las observadas a escalas macroscópicas, las cuales tienen como consecuencia que estos materiales sean de vital importancia para el desarrollo de nuevas tecnologías en el área de la optoelectrónica.

En esta estructura híbrida los puntos cuánticos actúan como materiales absorbentes de luz, produciendo pares electrón-hueco; estos pares pueden ser rápidamente transferidos al grafeno produciendo una corriente fotogenerada, llevando una extensión en la vida de los portadores de carga. Existe una alta fotoconductividad, consecuencia de que en el grafeno el tránsito de cargas es eficiente y el confinamiento cuántico nos ofrece portadores de carga con tiempos de vida extensos.³⁶

Estos materiales híbridos entre puntos cuánticos y el grafeno tienen ciertas ventajas con respecto a los materiales convencionales. Debido a los efectos de confinamiento cuántico en materiales semiconductores nanoestructurados es posible mejorar las propiedades optoelectrónicas, esto debido que al alterar el tamaño de las partículas se puede variar el espectro de absorción de luz para controlarlo a valores específicos.

Los materiales híbridos que combinan a las nanopartículas semiconductoras y al grafeno nos ofrecen una nueva vía para producir materiales novedosos y de bajo costo, con un enorme potencial para mostrar desempeños más eficientes al momento de aplicarlos en dispositivos optoelectrónicos y de aprovechamiento de la luz. Como pueden ser fotodetectores^{37,38}, celdas solares^{39,40}, aplicaciones en sensores^{41,42} entre otras posibles aplicaciones.

Gong et al.⁴³ desarrollaron un detector de luz ultravioleta combinando las propiedades del óxido de zinc (ZnO) de generación de fotoportadores de carga y de absorción de radiación UV, y las propiedades de transporte de carga que obtuvieron al fabricar un transistor de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés) en base a grafeno. La figura 15a nos muestra el diseño del material híbrido que utilizaron el cual fue construido con el depósito de nanopartículas de ZnO en un FET de grafeno.

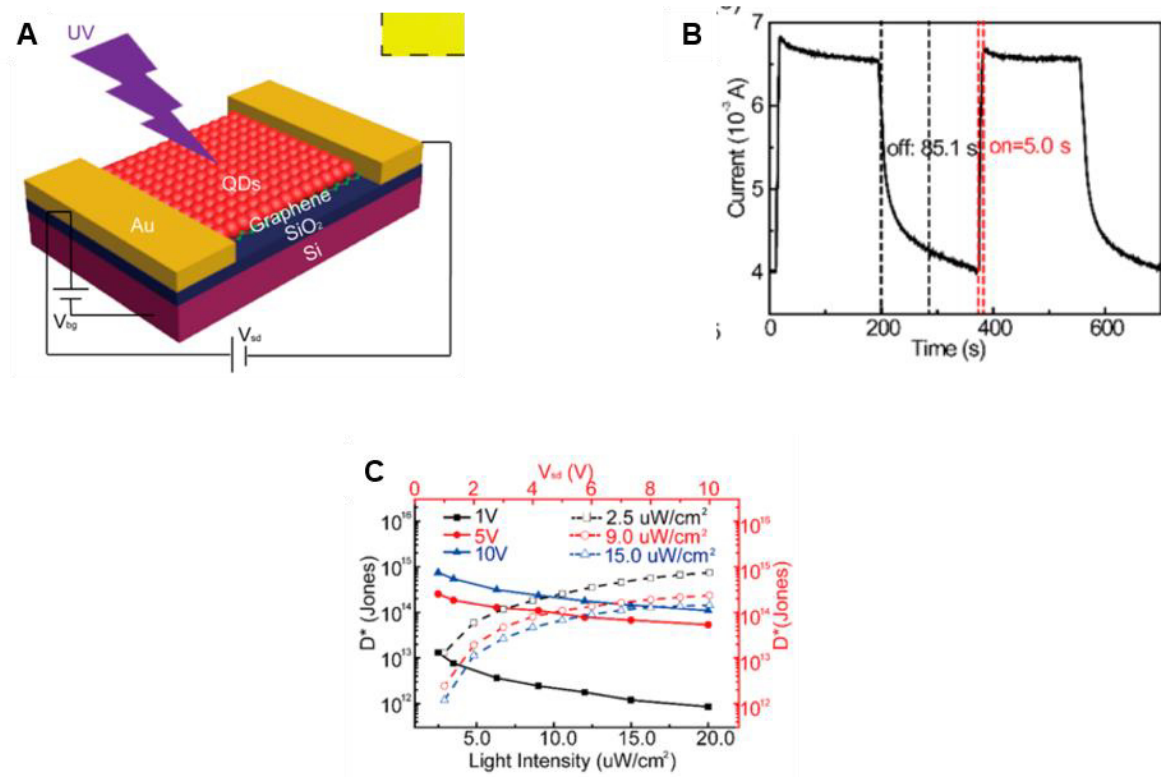


Figura 15 (A) Diseño esquemático del material híbrido fabricado usando grafeno y nanopartículas de ZnO, (B) Espectro de fotocorriente para el detector. (C) Curva de detectividad en función de la intensidad de la luz UV. [43]

La figura 15b nos muestra la fotoconductividad alcanzada por el material híbrido utilizando un ciclo on/off con una irradiación de luz UV, el tiempo de aumento de corriente es de 5 segundos. Esto es debido al fuerte confinamiento cuántico que existe en las

partículas de ZnO. La figura 15c nos muestra una detectividad específica vs intensidad de luz. El dispositivo presenta una detectividad específica a luz UV por parte del dispositivo la cual es de 7.5×10^{14} Jones.

1.4.2 Materiales híbridos basados en grafeno y nanopartículas de PbS

Como se mencionó con anterioridad el PbS es un material semiconductor que presenta un valor de E_g que puede ser modificado debido a los efectos de confinamiento cuántico que se logran al reducir el tamaño de la nanopartícula.⁴⁴

En la literatura podemos encontrar ejemplos de aplicaciones de materiales híbridos desarrolladas mezclando las nanopartículas de PbS y el grafeno.

Kim et al³⁹ reportaron la fabricación de celdas solares basadas en nanopartículas coloidales de PbS intercaladas con capas de grafeno (SG) en una estructura tipo sándwich, tal como se observa en la figura 16 esto con el objetivo de tener un transporte de cargas más eficiente. Se utilizó la técnica de spin coating para depositar tanto las capas de SG, así como de las nanopartículas de PbS.

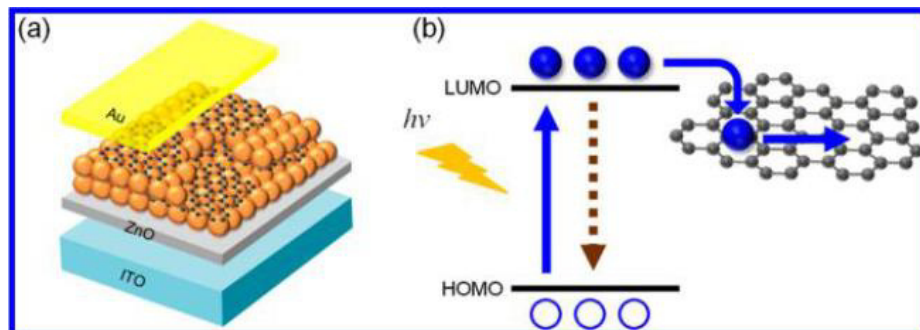


Figura 16 (a) ilustración esquemática de la celda solar de grafeno y nanocristales semiconductores, b) Interacción de transferencia de electrones. las líneas azules indican los portadores de carga de los QD al grafeno. [39]

Se fabricaron 3 dispositivos con la configuración que se muestra en la figura 17 (a-c), esto con el fin de encontrar la estructura que les ofreciera las mejores propiedades eléctricas para poder utilizar este material híbrido en una celda solar. Las configuraciones fueron para solamente capas de PbS, b) dos capas de PbS por una de SG y finalmente la c) que está conformada por una capa de SG por cada capa de PbS.

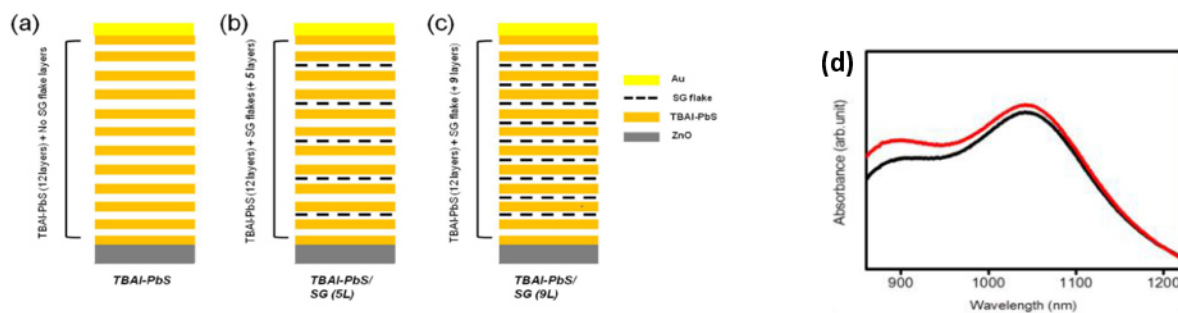


Figura 17 Diseño esquemático de los dispositivos fabricados PbS (a), PbS/SG (b), PbS/SG (9L) (c); Der. espectro de absorción UV-Vis del PbS (línea negra), y PbS/SG (línea roja). [39]

En la tabla 4 podemos observar los distintos valores tanto de los voltajes de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF), la resistencia de las celdas solares, así como su eficiencia de conversión de energía (PCE), para los dispositivos fabricados con este tipo de materiales híbridos.

Tabla 4. Características fotovoltaicas de PbS, PbS/SG (5L), PbS/SG (9L) [39]

	V_{oc} (V)	FF	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s (Ω)	PCE (%)
PbS	0.52 ± 0.02	0.51 ± 0.02	19.58 ± 0.40	6.38 ± 0.27	5.28 ± 0.53
PbS/SG (5L)	0.52 ± 0.01	0.49 ± 0.01	23.28 ± 1.83	5.17 ± 0.49	6.00 ± 0.36
PbS/SG (9L)	0.54 ± 0.01	0.51 ± 0.02	24.09 ± 0.46	4.20 ± 0.52	6.36 ± 0.34

^aAverage values of each device with standard deviations were collected from more than 5 devices.

Como se observa la J_{sc} es mejorada de 19.58 mA/cm^2 en el dispositivo formado solo por puntos cuánticos de PbS a 24.09 mA/cm^2 para el dispositivo formado por una capa de PbS y SG que corresponde a un transporte más eficiente de las cargas fotogeneradas. Además, se obtuvo una eficiencia del 9.18% para el dispositivo fotovoltaico a nivel laboratorio.

Song et al. ⁴⁵ fabricaron un fototransistor híbrido utilizando nanopartículas de PbS y grafeno. Este dispositivo mostró movilidades de portadores de carga de $4.5 \text{ cm}^2\text{Vs}^{-1}$ para los electrones y de $5.8 \text{ cm}^2\text{Vs}^{-1}$ para los huecos. Los nanocristales de PbS absorbían en el infrarrojo, como se observa en la figura 18a; la presencia de grafeno no afecta a la ubicación del pico de absorción sin embargo si se logra una mayor intensidad de absorción del material híbrido con respecto a las nanopartículas de PbS ya que el grafeno facilita el transporte de carga. El espectro de fotoluminiscencia (figura 18b) muestra que, a pesar de existir grafeno, el pico de emisión sigue siendo el mismo a 1225 nm , y nos indica que los portadores fotoinducidos son atribuidos solamente a los nanopartículas. Existe una reducción del pico de emisión cerca del 50% para el material

híbrido, esto puede ser consecuencia de una transferencia de electrones fotoinducidos desde la capa LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del PbS al grafeno, lo cual minimiza la recombinación de los portadores de carga, reduciendo la emisión de luz.

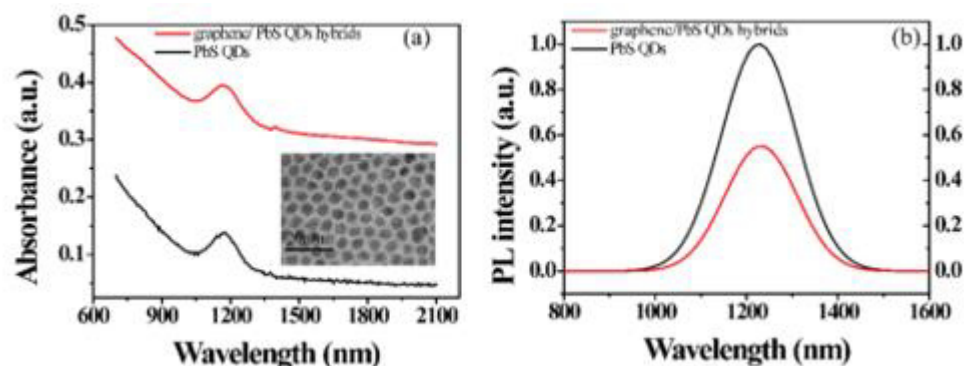


Figura 18 a) Espectros de absorción de PbS y Grafeno/PbS, b) Espectro de fotoluminiscencia de PbS y grafeno/PbS. [45]

Gosh et al.⁴⁶ sintetizaron y caracterizaron un material híbrido formado por óxido de grafeno reducido (rGO) y PbS. Las nanopartículas de PbS que decoraban al GO (figura 19) fueron depositadas directamente en el GO utilizando una reacción solvotermal en la cual el GO era reducido y las nanopartículas de PbS son sintetizadas al mismo tiempo. La figura 19b muestra el espectro “survey” del estudio de XPS, en el cual se pueden observar los picos del Pb 4f, S 2p, C 1s. Al realizar la deconvolución del pico 1s del C se observa un corrimiento a una energía de enlace menor de 1.1 eV (figura 19c) este corrimiento indicó que existe una transferencia de electrones π , lo que provoca que las nanopartículas de PbS actúen como un dopante tipo p. Esto puede corroborarse con las mediciones de transporte de carga ya que el dispositivo presenta un comportamiento tipo p. La figura 19d muestra los resultados de las mediciones de fotorespuesta las cuales nos dicen que el dispositivo presenta una alta estabilidad ya que los ciclos de “on/off” para este experimento fueron similares.

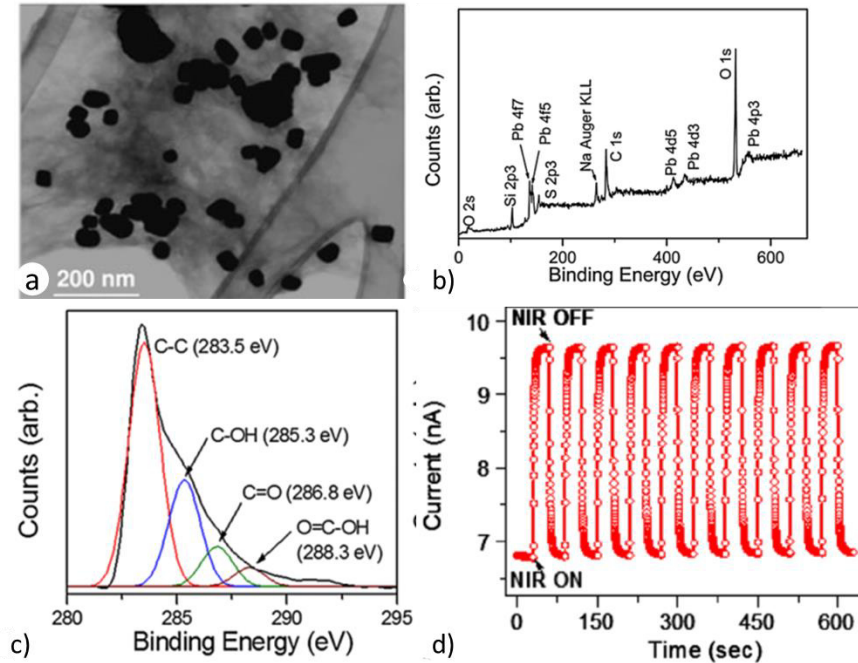


Figura 19 (a) Imagen de STEM de PbS decorando el GO, (b) Survey de XPS (c) picos de C 1s, (d) Curva representativa en función del tiempo de la fotocorriente con una fuente de iluminación NIR. La fuente de NIR fue encendida y apagada cada 30 segundos. [46]

De todos los estudios mostrados anteriormente se tiene una certeza de que la combinación de las buenas propiedades de fotogeneración de cargas debido a sus efectos de confinamiento cuántico por parte de las nanopartículas de PbS y de las ventajas que presenta el rGO de procesamiento y producción, además que presenta propiedades de transporte de cargas similares a las del grafeno, es posible desarrollar un nuevo material híbrido que presente una configuración que favorezca la transferencia y transporte de portadores de carga.

1.5 Hipótesis

Las películas delgadas de un material híbrido formado con una configuración de 2 capas alternadas de nanopartículas de PbS y rGO presentan mayores valores de conductividad eléctrica y absorción óptica en comparación a las películas de nanopartículas de PbS.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

Sintetizar un material híbrido a base a nanopartículas de PbS y rGO para mejorar las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas fabricadas con base a este material híbrido, comparadas contra las propiedades de películas delgadas con base en nanopartículas de PbS.

1.6.2 Objetivos específicos

- Síntesis y caracterización de nanopartículas de PbS.
- Depósito de películas delgadas de nanopartículas de PbS.
- Depósito de películas delgadas de GO mediante métodos físicos.
- Caracterización de las películas delgadas de nanopartículas de PbS y GO.
- Depósito de películas delgadas del material híbrido a base de nanopartículas de PbS y GO mediante técnicas de SEM, XPS, absorción óptica UV-Vis-NIR y propiedades eléctricas como curvas I-V y fotorespuesta
- Reducción de las películas delgadas del material híbrido a base de las nanopartículas de PbS y GO mediante métodos químicos y térmicos.
- Caracterizar las películas delgadas del material híbrido en base a nanopartículas de PbS con GO y películas de nanopartículas de PbS y rGO mediante las técnicas de SEM, XPS, absorción óptica UV-Vis-NIR y propiedades eléctricas como curvas I-V y fotorespuesta.

2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y materiales

Para la síntesis de las nanopartículas de PbS se utilizaron reactivos y solventes: óxido de plomo (PbO, 99.99%), ácido oleico (AO, 90%), 1-octadeceno (ODE, 90%), sulfuro de bis-trimetilsilil (TMS, grado reactivo), difenilfosfina (DFF, 98%) todos adquiridos en Sygma-Aldrich. Posterior a la síntesis de las nanopartículas se realizó un proceso de limpieza de estas, utilizando acetona (99.9%) y tolueno (99.9%) comprado en Sygma-Aldrich.

Se utilizó óxido de grafeno (GO) sintetizado a partir de grafito natural adquirido en Sigma-Aldrich por el método de Daniela Marcano⁴⁷, para el proceso de síntesis se utilizó borohidruro de sodio (NaBH₄, 98.5%), adquirido en Sigma-Aldrich. Se usó como disolvente en un principio agua desionizada con una resistencia de 18MΩ.

Para el depósito de la película delgada se utilizó hexano, 1,2-etaneditiol, y acetonitrilo, adquiridos de igual manera en Sigma-Aldrich, también se utilizó hidracina para la reducción de las películas.

La limpieza de los sustratos necesarios para el depósito del material híbrido se realizó con, acetona (99%), ácido acético (50%), alcohol isopropílico (90%) y agua destilada. Los reactivos mencionados anteriormente fueron adquiridos en Sigma-Aldrich.

2.2 Síntesis de nanopartículas de PbS

La obtención de nanopartículas de PbS se llevó a cabo en un sistema conformado por un matraz bola de tres bocas conectado a un condensador con flujo de agua fría de forma constante. El sistema se cerró por la parte superior del condensador con un guante de látex. Con la ayuda de un tapón monohoradado en una de las bocas laterales del matraz se adaptó un termómetro con escala desde -10°C a 260°C para el monitoreo de la temperatura y por la otra boca lateral se conectó una fuente de N para mantener una atmósfera inerte.

Para la preparación del precursor de Pb, como se muestra en la figura 20, se colocó dentro del matraz, 0.45 gr de PbO, 1.25 ml de AO como agente protector de las nanopartículas y como medio de reacción se colocó 18.75 ml de ODE. Después de sellar por completo el sistema se inició un proceso de agitación constante y calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 150°C, la cual se mantuvo controlada por un periodo de 60 minutos.

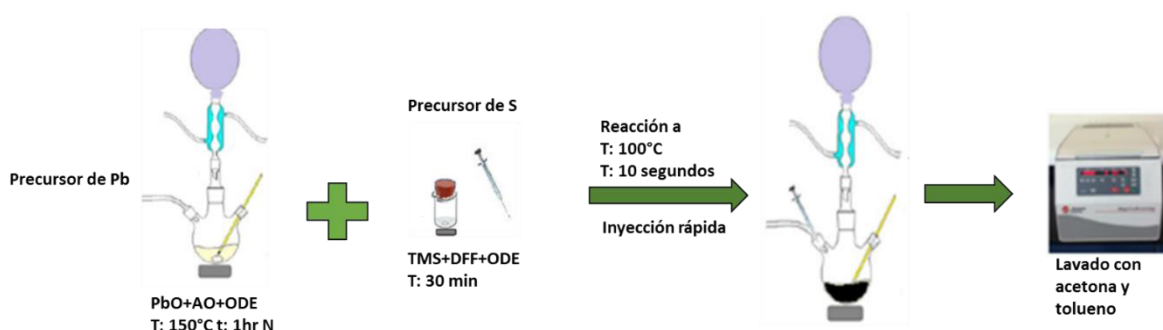


Figura 20 Síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo

Durante el mismo periodo de tiempo se llevó a cabo la preparación del precursor de S en una atmosfera inerte de argón (Ar_2) dentro de una caja de guantes. En un vaso de precipitado de 10 ml se pusieron a agitar 0.5 ml de ODE, 2 ml de AO, 0.21 ml de TMS y 0.087 ml de DFF, como se observa en la figura 2.1. y se dejó en agitación durante 30 minutos para después pasarlo a una jeringa. Se estabilizó la temperatura del matraz contenedor del precursor de Pb a la temperatura de reacción establecida ($100^{\circ}C$) y se inyectó el precursor de S sin perder la atmosfera inerte dentro de él. El tiempo de reacción para las nanopartículas fue de 10 segundos, esto para lograr un tamaño óptimo de las mismas. Finalmente, las nanopartículas fueron separadas mediante centrifugación y lavadas 3 veces con acetona y tolueno

2.3 Depósito de las películas delgadas de PbS y GO

El material híbrido se fabricó utilizando una configuración de capas intercaladas de GO y nanopartículas de PbS, se realizaron depósitos en sustratos de vidrio limpiados previamente con baños de ultrasonido en alcohol isopropílico, acetona y agua destilada.

Las nanopartículas fueron dispersadas en hexano a una concentración 15 mg/ml (figura 21a), el GO se encontraba disperso en etanol (figura 21b).

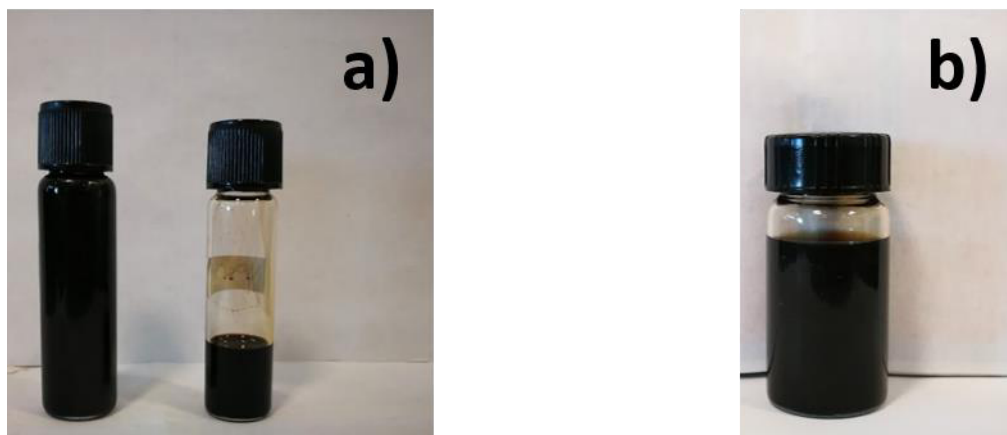


Figura 21 Dispersión de las nanopartículas de PbS en hexano (a), Dispersión de GO en etanol (b)

Para realizar el depósito de las películas delgadas del material híbrido se utilizó la técnica de *dip-coating*, para realizar un depósito capa por capa, ya que esta técnica consiste en sumergir el sustrato de vidrio en la solución de nanopartículas. El sustrato permanece sumergido durante 15 segundos para permitir un recubrimiento uniforme del mismo. El sustrato con la capa de nanopartículas es extraído y secado usando aire comprimido durante 20 segundos, esto con el objetivo de evaporar el exceso de hexano en la película. Seguidamente, el sustrato ya con la película de nanopartículas es sumergido en la solución de intercambio de ligando durante 5 segundos, el intercambio de ligando está conformado con 1mM de 1,2-ethanedithiol en acetonitrilo, el sustrato con la capa de NPs es extraído y es secado en aire durante 15 segundos para eliminar el exceso de acetonitrilo. Este proceso es repetido para colocar 2 capas de nanopartículas.

Posteriormente se realizó un depósito de dos capas de GO, para esto el sustrato es sumergido durante 20 segundos en la solución de GO y etanol, posteriormente es extraído y secado con aire comprimido durante 20 segundos, este proceso se realizó una vez más para tener 2 capas de óxido GO. Finalmente se colocaron 2 capas de nanopartículas de PbS sobre las capas de GO utilizando el proceso previamente descrito para su depósito.

El proceso de depositar 2 capas de nanopartículas, 2 de GO y 2 de nanopartículas se realizó en repetidas ocasiones hasta alcanzar un espesor de película necesario para realizar las caracterizaciones requeridas. La figura 22 muestra la configuración básica del material híbrido.

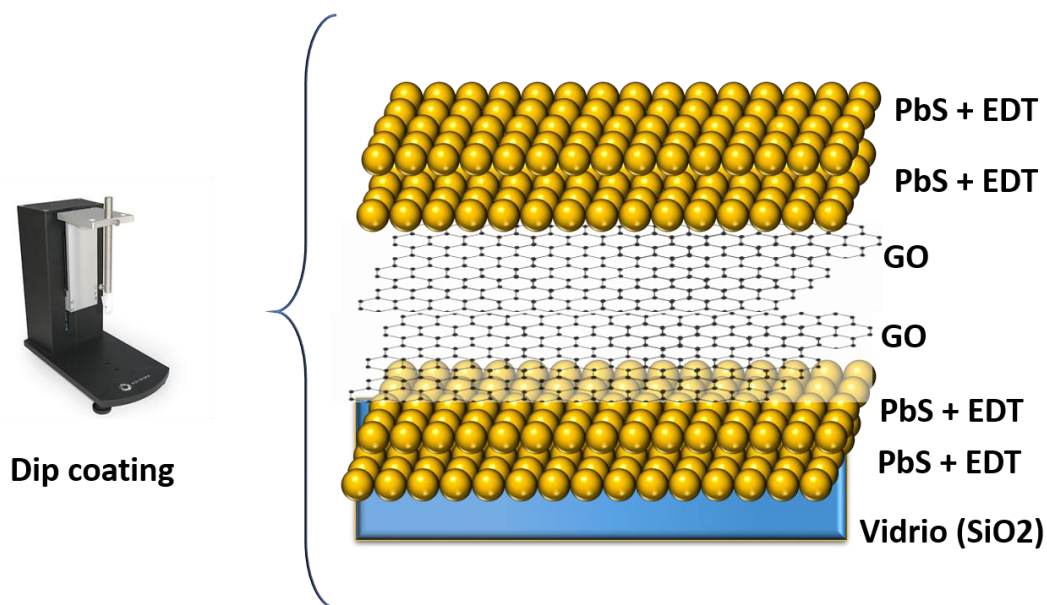


Figura 22. Diseño esquemático del material híbrido formado por de capas de nanopartículas de PbS y dos capas de GO.

Se sintetizaron un total de 7 muestras, las cuales se mencionan en la tabla 5.

Tabla 5 Películas sintetizadas por método de dip coating.

<i>Película delgada</i>	<i>Proceso de reducción</i>	<i>Clave</i>
Nanopartículas de PbS	No	PbS
Oxido de grafeno	No	GO
Óxido de grafeno y nanopartículas de PbS	No	GO/PbS
Óxido de grafeno y nanopartículas de PbS	Reducción química	GOQr
Óxido de grafeno y nanopartículas de PbS	Reducción térmica a 300°C	GOTr300°
Óxido de grafeno y nanopartículas de PbS	Reducción térmica a 400°	GOTr400°
Óxido de grafeno y nanopartículas de PbS	Reducción térmica a 500°C	GOTr500°

2.4 Reducción de las películas delgadas de PbS y GO.

El GO del material híbrido fue reducido mediante técnicas de reducción térmica utilizando un horno de calentamiento rápido, (RTP, por sus siglas en inglés) figura 23a y técnicas químicas utilizando hidracina, figura 23b.

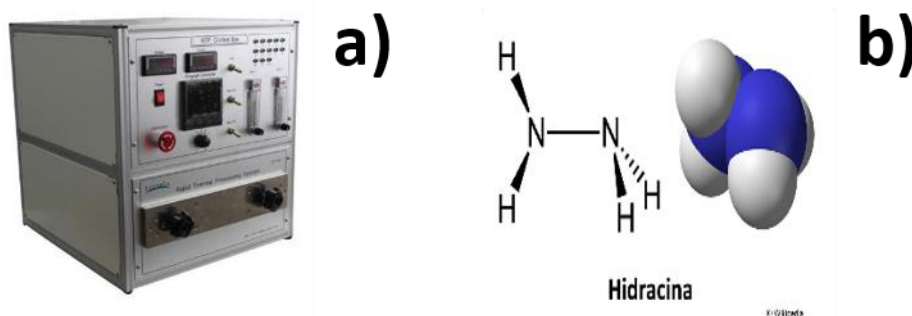


Figura 23 Horno de proceso de calentamiento rápido RTP (a), molécula de hidracina (b)

La reducción química se realizó de la siguiente manera: utilizando un horno de vacío se colocó la película del material híbrido en conjunto con un vaso de precipitado que contenía 0.2 ml de hidracina, posteriormente el horno se sometió a condiciones de vacío y se realizó un tratamiento térmico a una temperatura de 90°C durante 240 minutos. Esto para poder tener la película delgada sometida a una atmosfera de hidracina y de esta manera reducir el GO.

La reducción térmica se realizó en vacío en el horno mostrado en la figura 23a, y se utilizaron 3 diferentes temperaturas de reducción, para cada temperatura de reducción se realizó un calentamiento rápido durante un minuto, esto con el objetivo de tener una eliminación de los grupos funcionales que se encuentran en el GO y encontrar la temperatura ideal para este proceso la cual nos dará el mejor grado de reducción para el GO.

2.5 Caracterización del material híbrido.

2.5.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano

La caracterización por espectroscopía de absorción óptica UV-Vis-NIR (por sus siglas en inglés) de cada una de las muestras del material híbrido, se realizó en el equipo Cary 5000 UV-Vis-NIR (figura 24), en un intervalo de medición de 300-1100 nm, con una velocidad de barrido de 600 nm/min. Se realizaron mediciones de porcentaje de transmisión y reflexión para las películas delgadas.

A partir de los espectros de transmisión y reflexión se realizó la determinación de los valores del coeficiente de absorción óptico para cada una de las muestras.



Figura 24 Imagen del equipo Cary 5000 UV-Vis-Nir utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas del material híbrido.

2.5.2 Espectroscopía Raman

El análisis por espectroscopia RAMAN de las películas que contenían GO, fue realizado por un Thermo Scientific DXR 2 (figura 25), realizando 32 barridos por muestra en un rango de 3300 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , el láser utilizado fue de 532 nm .



Figura 25 Imagen del equipo Thermo Scientific Raman DXR 2, utilizado para la caracterización del material híbrido

2.5.3 Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X

Para los estudios de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) se utilizó un XPS K-Alpha de Thermo Fisher Scientific el cual cuenta con una fuente de rayos X monocromada y microfocalizada de Al $K\alpha$. En primer lugar, se realizaron espectros de baja resolución para las muestras utilizando una energía de paso de 200 eV. Posteriormente utilizando una energía de paso de 50 eV y con ayuda de un haz de iones de Ar_2 se removieron, aproximadamente, 1.12 nm/seg de la superficie del material híbrido esto con el fin de realizar un análisis de perfil de composición a lo largo de las películas híbridas. El objetivo de realizar este análisis por niveles es el de poder determinar los elementos en los distintos segmentos que componen el espesor de las películas del material híbrido. Los espectros obtenidos fueron referenciados con respecto al pico C 1s.



Figura 26 Imagen del equipo XPS K-Alpha Thermo Scientific, utilizado para la caracterización del material híbrido.

2.5.4 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Los espectros de infrarrojo mediante transformada de Fourier fueron adquiridos utilizando un espectrofotómetro FTIR Interspec 200-X en el modo transmisión utilizando pastillas que contenían una mezcla de KBr y las distintas muestras. Para la preparación de las pastillas se prepararon mezclas que contenían 30 mg de KBr y entre 3 y 5 mg de las distintas muestras a las que se realizó la caracterización. El material fue molido en

un mortero de ágata y se formó una mezcla homogénea para posteriormente formar una pastilla con la ayuda de una prensa manual. Los espectros fueron adquiridos utilizando 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .



Figura 27 Imagen del equipo FTIR Interspec 200-X, utilizado para la caracterización del material híbrido.

2.5.5 Microscopia electrónica de barrido

Para la obtención de imágenes se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) Hitachi SU8020; este equipo cuenta con una fuente de electrones de emisión de campo en frío (Cold-FEG), los voltajes de aceleración utilizados para las señales de electrones secundarios y retrodispersados variaron en un rango de 1 a 5 keV. Las imágenes fueron tomadas a una distancia de trabajo en promedio de 8. mm, y se utilizó una corriente de emisión de $10.2\text{ }\mu\text{A}$.



Figura 28 Imagen del equipo SEM Hitachi SU8020, utilizado para la caracterización morfológica del material.

2.5.6 Determinación de los espesores de las películas del material híbrido.

Con el fin de obtener un mejor entendimiento de las propiedades que tenían las películas fabricadas con el material híbrido se realizó una determinación de los espesores, los cuales fueron obtenidos utilizando un perfilómetro Alpha-Step D-100 de KLA Tencor (figura 29), el cual nos permite medir de manera rápida y cuantitativa la topografía 2D de las superficies.

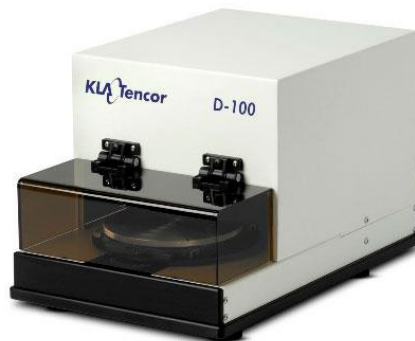


Figura 29 Imagen del perfilómetro Alpha-Step D-100, utilizado para la obtención de espesores de las películas.

2.5.7 Medición de propiedades eléctricas y fotorespuesta.

Los estudios de las propiedades eléctricas fueron realizados utilizando un picoamperímetro Keithley modelo 6487, el cual estaba adaptado para poder realizar mediciones de curva I-V y de fotorespuesta para las películas delgadas (figura 31). Para las mediciones de curva I-V se utilizó un voltaje de 10 V y para las mediciones de fotorespuesta se utilizaron voltajes de 0.1 V.

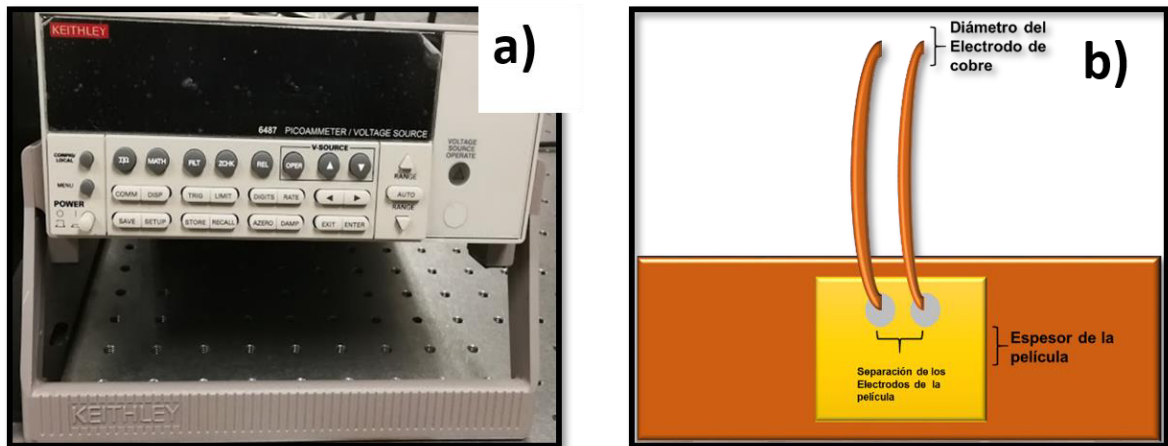


Figura 30 (a) Imagen del equipo Keithley modelo 6487 utilizado para realizar las mediciones de fotorespuesta y curva I-V. (b) Diseño esquemático de los parámetros requeridos para el cálculo de resistividad.

A partir de las mediciones de curvas I-V se calcularon los valores de resistividad de las películas delgadas. Para realizar este cálculo se utilizó la fórmula:

$$\rho = \frac{RA}{L} \dots \dots \dots (1)$$

En donde ρ es la resistividad del material, A es el área transversal y L es la longitud del material y R es la resistencia del material. Esta fórmula aplica para un cable cilíndrico por lo que es necesario acoplar la formula (1) para el sistema utilizado, L es la separación de los electrodos dibujados en la película ya que es la longitud por la que se mueven los electrones, el área viene dada por el producto del espesor de la película por el diámetro del electrodo de cobre ya que esta es el área a la cual los electrones se están moviendo, la resistencia para este cálculo viene dada por el inverso de la pendiente de la curva I-V, por lo que la formula sería reescrita de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{R(\text{Diámetro electrodos de cobre} \times \text{espesor de la película})}{\text{Separación electrodos de plata}} \dots \dots \dots (2)$$

3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del material híbrido por espectroscopia UV-Vis-NIR.

3.1.1 Caracterización de las dispersiones utilizadas en la fabricación del material híbrido

A continuación, se presentan los espectros de absorción óptica para cada una de las dispersiones utilizadas en la fabricación del material híbrido. Para la dispersión de GO (figura 31) se observa un pico de absorción a 228 nm, el cual es atribuido a la transición $\pi - \pi^*$ del enlace C-C del anillo aromático, y además se observa un pequeño pico de absorción a 302 nm el cual es atribuido a la transición $n - \pi^*$ de los grupos C-O los cuales se encuentran en el GO sin reducir⁴⁸.

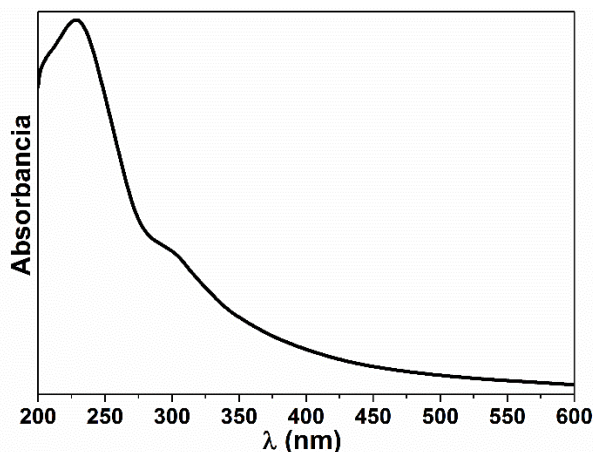


Figura 31 Espectros de UV-Vis-NIR de las dispersiones de GO, sin proceso de reducción.

Para la dispersión de PbS (figura 32a) se observa un único pico de absorción el cual se encuentra en los 730 nm, aproximadamente, el cual es atribuido a la generación del primer excitón, la amplitud del pico indica que las nanopartículas se encuentran polidispersas en tamaño. La figura 32b muestra la micrografía de TEM para las nanopartículas las cuales presentan tamaños en promedio de aproximadamente 3 nm, y presentan un valor de band gap de 1.8 eV.

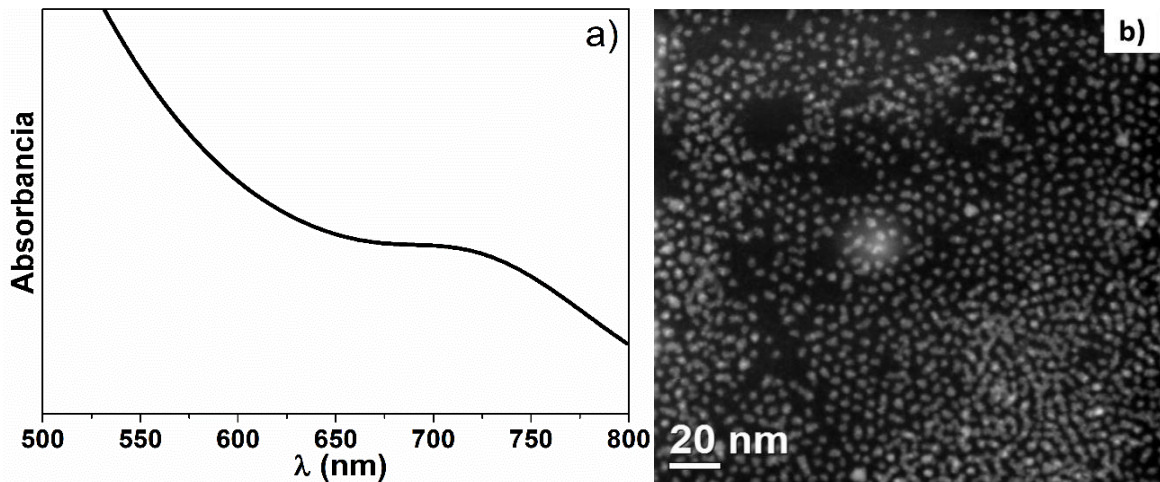


Figura 32 (a) Espectro de UV-Vis-NIR de la dispersión de PbS y (b) Imagen de TEM de las nanopartículas de PbS.

3.1.2 Caracterización óptica de las películas del material híbrido.

A partir de las curvas de transmitancia y reflectancia ópticas se calculó el coeficiente de absorción para cada una de las películas delgadas fabricadas del material híbrido utilizando la formula⁴⁹.

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\frac{(1 - R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1 - R)^4}{2T^2} + R^2} \right] \dots \dots \dots (1)$$

Donde R y T con los valores de reflectancia y transmitancia respectivamente, α es el coeficiente de absorción óptica y d es el espesor de la película.

La tabla 6 muestra los diferentes espesores que se midieron en las diferentes películas de material híbrido fabricadas.

Tabla 6. Espesores de las diferentes películas del material híbrido.

<i>Muestra</i>	<i>Espesor (nm)</i>
PbS	600
GO	178
GO/PbS	144
GOQr	123
GOTr300°	135
GOTr400°	134
GOTr500°	120

La figura 33 muestra los espectros de absorción para las películas fabricadas con PbS y GO, respectivamente. Ambas películas muestran valores altos en el coeficiente de absorción.

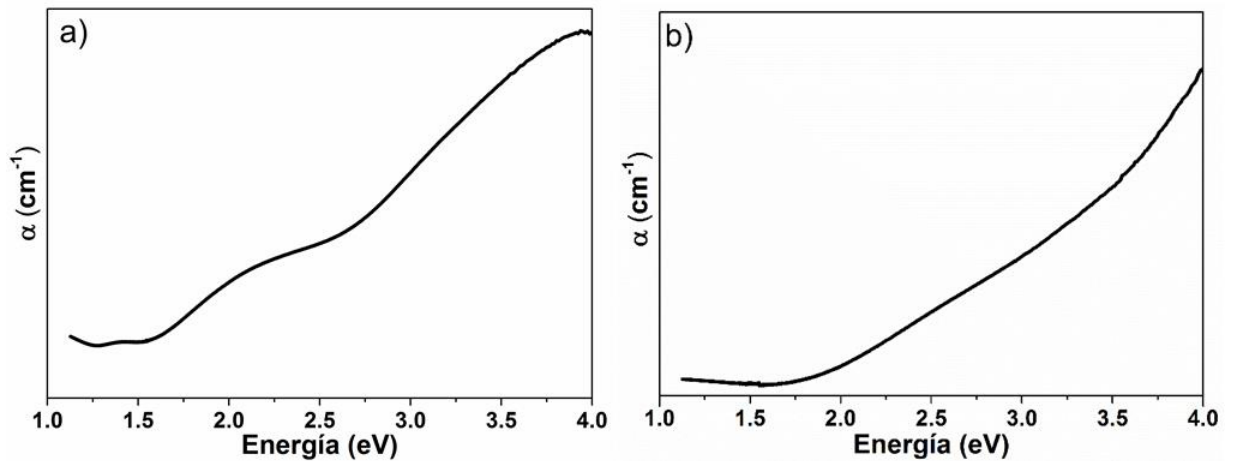


Figura 33 Variación del coeficiente de absorción (α) de las películas de (a) PbS y (b) GO

Para hacer más completo el análisis realizado a los materiales que se utilizaron para fabricar el material híbrido se realizó el cálculo del band gap óptico utilizando la relación de Tauc⁵⁰:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^Y \dots \dots \dots (2)$$

Donde B es una constante, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón y “ Y ” es igual a $\frac{1}{2}$ y 2 para valores de E_g directo o indirecto, respectivamente.

El valor de E_g para el PbS y el GO puede ser determinado con una extrapolación de una línea recta de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ en el valor el cual α vale 0, ambas curvas se muestran en la figura 34. El band gap directo calculado para la película de PbS es de 1.4 eV. Este valor de E_g difiere del valor para el PbS en bulk ($E_g = 0.41$ eV a 300 K). Esto es atribuido a la dependencia de E_g con el tamaño de los nanocristales. Está reportado que el valor de E_g para un determinado material no solo depende de la estructura, sino que el tamaño de la partícula también afecta el valor de este. Una vez que la partícula alcanza tamaños nanométricos los efectos de confinamiento cuántico entran en juego y el valor del band gap aumenta⁵¹. El E_g medido en la película de nanopartículas de PbS es similar al valor calculado para las nanopartículas en solución.

El valor de E_g para el GO puede ser modificado al ser funcionalizado con grupos que contienen átomos de oxígeno, cuando el grado de oxidación aumenta, el valor de E_g también aumenta volviendo al material un aislante. El valor de E_g calculado para el GO es de 2 eV, esto podría indicar que existe un alto grado de grupos funcionales ricos en oxígeno en la estructura del GO tal y como se reporta por Gupta V. et al ⁵².

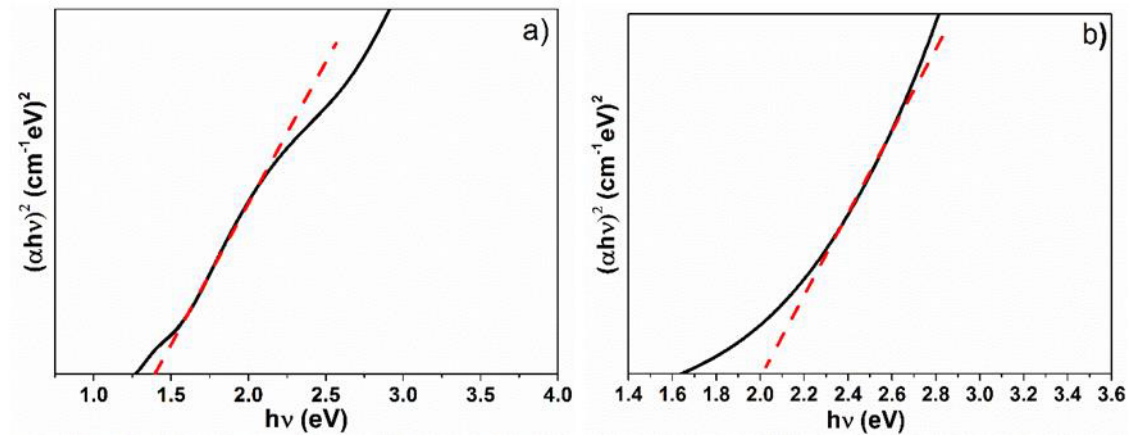


Figura 34 Variación de $(\alpha h\nu)^2$ con respecto a la energía para las películas de (a) PbS y (b) GO.

La figura 35 muestra las variaciones del coeficiente de absorción para los diversos materiales híbridos fabricados.

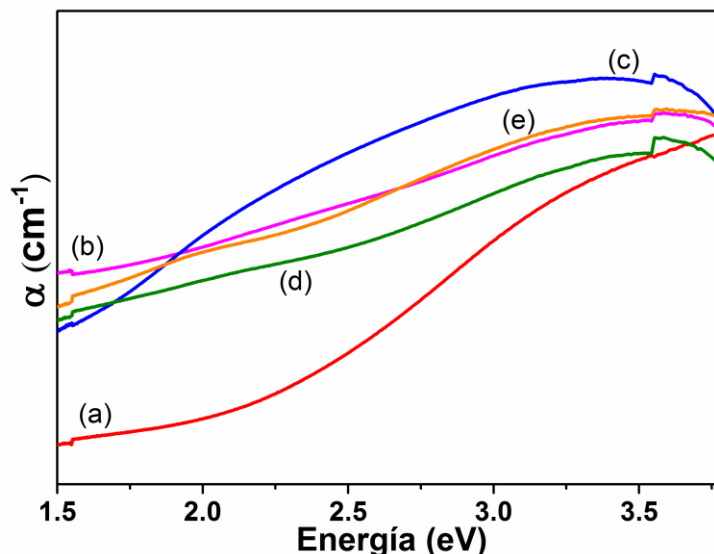


Figura 35 Variación del coeficiente de absorción (α) de las películas de (a) GO/PbS, (b) GOQr, (c) GOTr300°, (d) GOTr400°, (e) GOTr500°.

El valor del coeficiente de absorción para el material híbrido en el cual el GO presenta una reducción térmica, como es el caso de las muestras (c), (d) y (e) y química, para la muestra (b), presenta valores mayores con respecto a la muestra que no fue sometida a ningún proceso de reducción, muestra (a).

3.2 Espectroscopia Raman

El análisis estructural del material híbrido fue realizado en primera parte con espectroscopia Raman, ya que esta técnica nos permite identificar el orden y la estructura de los materiales basados en grafeno y GO. En este apartado se estudió los espectros de Raman de las muestras del material híbrido que contienen el GO.

La figura 35 muestra los distintos espectros de Raman de las muestras en la región de 1200 a 2500 cm^{-1} , que corresponde a la región a la cual se encuentran las bandas características del GO. El GO exhibe un pico en 1,588.5 cm^{-1} el cual está relacionado a la vibración de los enlaces sp^2 en la red hexagonal bidimensional, del C, y es conocido como la banda G ⁵³. La banda G para las muestras del material híbrido sufre un corrimiento en promedio de 7.7 cm^{-1} , esto puede ser debido a las distintas condiciones a las que fue sometido el material híbrido para poder obtener el rGO. La banda D se

encuentra en 1320 cm^{-1} , e indica los defectos y el desorden que existe en la estructura del GO. Debido a los defectos y los grupos ricos en oxígeno que se encuentran en el GO, la banda 2D que se encuentra en $2,700\text{ cm}^{-1}$ no presenta ninguna intensidad.

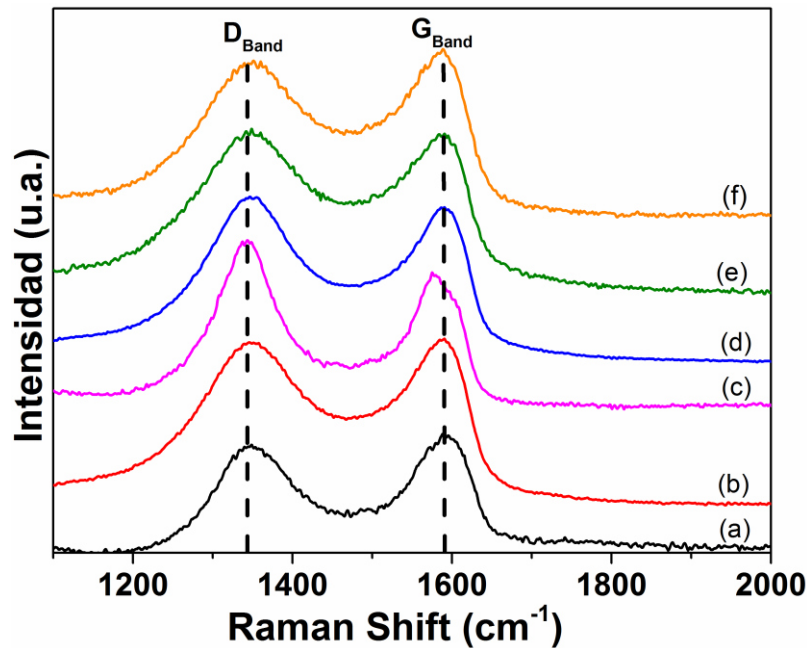


Figura 36. Espectros de Raman de (a) GO, (b) GO/PbS, (c) GOQr, (d) GOTr300°, (e) GOTr400° y (f) GOTr500°.

Ahora bien, existe una relación entre las bandas D y G que nos puede brindar información acerca de la estructura del GO, esta relación es conocida como la relación Tuinstra-Koeing cuya ecuación es:

$$I = \frac{I_D}{I_G} \dots \dots \dots (3)$$

La cual relaciona las intensidades en los picos de las bandas G y D y muestra el grado de orden-desorden que existe a través de los planos de grafito en la hoja de GO⁵⁴. De manera general el valor de “I” revela la reducción del GO y el número de defectos que se encuentran en su estructura; mientras el valor de I sea pequeño existe una regularidad en la estructura del GO, y en caso contrario a números mayores de I existen más defectos en la estructura del GO⁵⁵. Para el caso de las muestras analizadas se calcularon los distintos valores de I, los cuales se presentan en la tabla 6.

Tabla 7. Valores de I_D/I_G para las muestras caracterizadas.

<i>Muestra</i>	$\frac{I_D}{I_G}$ (u. a.)
GO	0.9052
GO/PbS	0.7960
GOQr	1.2425
GOTr300°	1.0646
GOTr400°	1.03
GOTr500°	0.9301

Como se observa en la tabla 7 el valor de I para las muestras GO y GO/PbS indica que existe una regularidad en la microestructura del GO. Las muestras QrGO, TrGO300° y TrGO400° muestran valores elevados de I , lo que indica que al realizar el proceso de reducción, tanto térmica y química utilizando hidracina se generaron numerosos defectos los cuales llevaron a tener un desorden en la estructura interna de las hoja de GO, y sugiere una disminución en el tamaño de las zonas con una conjugación sp^2 ; esto puede ser explicado debido a que se formaron nuevos dominios grafiticos, los cuales son de menor tamaño pero mayor en cantidad con respecto a los que estaban en el GO previo al proceso de reducción⁵⁶. Finalmente, la muestra GOTr500° muestra una reducción en el valor de I debido a que se logró una restauración de los dominios sp^2 en la microestructura del GO y se logró una reducción en la cantidad de defectos en ella.

3.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).

Con el fin de obtener un análisis cuantitativo de lo que sucede en las películas del material híbrido durante su proceso de reducción, se realizó un análisis utilizando XPS. La figura 37 muestra los espectros de baja resolución (energía de paso de 200 eV) de XPS de las películas fabricadas utilizando GO y PbS. De manera general todas la muestras presentan los picos del carbono (C 1s) a 285.08 eV y del oxígeno 532.08 eV (O 1s), los cuales se atribuyen a las hojas de GO antes y después de la reducción para las muestras que contienen en GO y para el caso de las muestras que contienen nanopartículas de PbS, se puede atribuir al solvente utilizado al momento de depositar las películas.

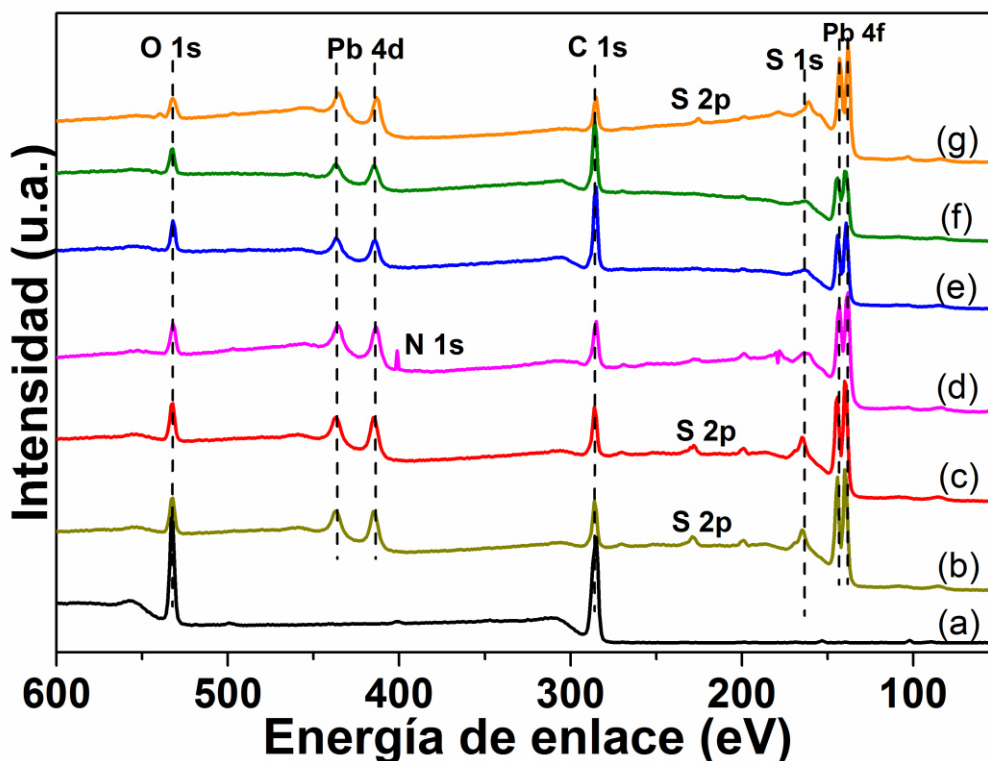


Figura 37 Espectros generales de XPS de las películas delgadas de: (a) GO, (b) PbS, (c) GO/PbS, (d) GOQr, (e) GOTr300°, (f) GOTr400° y (g) GOTr500°.

Para las muestras que contienen PbS se observan los picos del plomo (Pb 4f) en 138.8 eV y (Pb 4d) en 413.08 eV, los cuales son atribuidos a la presencia de plomo en el material híbrido, de igual manera se observan los picos del azufre (S 1s) en 162.9 eV, las muestras de PbS, GO/PbS, y GOTr500° exhiben un pico de azufre (S 2p) 229.8 eV. Para la muestra QrGO se observa un pico de nitrógeno (N 1s) a 404.9 eV, esto debido a que después de la reducción del GO utilizando hidracina el N se une a la estructura del GO.

Se realizaron mediciones de alta resolución por niveles para cada uno de los elementos presentes en las muestras. Debido a que de manera general no se encontraban demasiadas diferencias en cada uno de los niveles con respecto a las componentes de las curvas de los elementos de alta resolución, se utilizó un nivel representativo para cada uno de los elementos principales de las muestras.

Para el pico del C se utilizó una energía de paso de 30 eV y después se realizó la deconvolución apropiada para cada una de las muestras (figura 38). En el espectro de

XPS del C 1s del GO, se puede observar que se tiene un grado de oxidación muy elevado con 3 elementos que conforman la curva principal, los cuales corresponde a átomos de C enlazados a distintos grupos funcionales. La primera componente (C-C) se encuentra en 284.6 eV y corresponde a átomos de carbono sp^2 del grafeno, la siguiente componente (C-O-C) se encuentra en 286.9 eV el cual se atribuye al C que se encuentra enlazado a grupos funcionales epoxi, y la última componente que se encuentra a 288.5 eV se le asigna el grupo carbonilo (C=O). Para el espectro del C 1s del GO/PbS se observan los mismos tres componentes que en el GO con la adición de un cuarto componente (OH) en 286.0 eV, el cual es atribuido a los grupos hidroxilo presentes en el GO⁵⁷. Después de realizar la reducción de las muestras, se observó un cambio significativo principalmente en todos los picos que presentan O (C-O-C, C=O y OH). La intensidad de los picos de la componentes que contienen oxígenos unidos al C es mucho menor para las muestras: QrGO, la cual tuvo un proceso de reducción utilizando hidracina, y GOTr500°, la cual fue reducida en el horno RTP a una temperatura de 500°C; para las muestras GOTr300° y GOTr400°, las cuales fueron reducidas a 300 y 400°C, respectivamente, se observa de igual manera una disminución en la intensidad de estas componentes, aunque menor, lo cual refleja que a estas temperaturas también se logró una reducción en el GO. Para la película reducida con hidracina, además de los componentes que contienen oxígeno, también aparece una componente en 286.0 eV, que previamente fue atribuida a la interacción C-OH, pero debido a la reducción con hidracina, esta componente se asigna a átomos de N, enlazados al carbono, esto es debido a que la hidracina cuenta con N dentro de su estructura, los cuales son introducidos de manera covalente en las hojas de GO durante su reducción⁵⁸.

El análisis espectroscópico de XPS nos permite realizar un análisis cuantitativo de la cantidad de O en las muestras a partir de la relación atómica C/O (tabla 8). La muestra de GO y la de GO/PbS son las que presentan la menor relación de C/O, las mostrando valores de 3.14 y 2.53, respectivamente; estos valores son típicos para materiales de grafito que han sido sometidos a fuertes tratamientos de oxidación. Después del proceso de reducción se tienen relaciones atómicas de C/O de 5.53 para GOTr300°, 6.14 para GOTr400°, 7.33 para GOTr500°, y finalmente 8.51 para la muestra reducida con hidracina QrGO, siendo esta última la que presenta el valor más alto de todas las muestras.

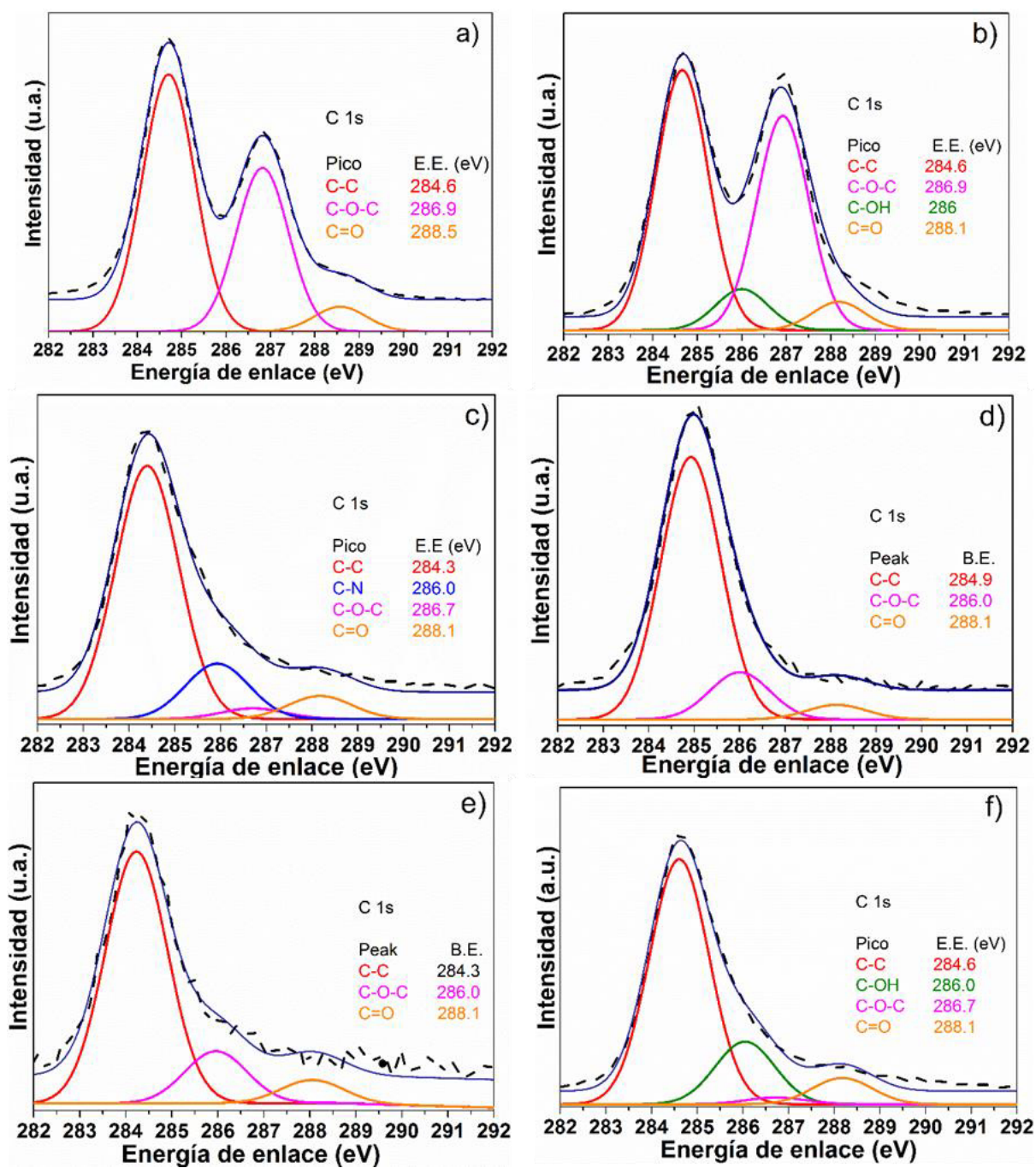


Figura 38 Deconvolución de los espectros de XPS del pico C 1s (a) GO, (b) GO/PbS, (c) QrGO, (d) GOTr300°, (e) GOTr400°, (f) GOTr500°.

Tabla 8 Relación de porcentajes atómicos C/O para las diferentes muestras por XPS.

Muestra	C (%)	O (%)	C/O
GO	73.47	23.47	3.14
GO/PbS	47.13	18.62	2.53
QrGO	83.83	9.85	8.51
TrGO300°	65.9	11.91	5.53
TrGO400°	73.2	12.89	6.14
TrGO500°	60.3	8.22	7.33

Se obtuvieron de igual manera espectros de alta resolución para el plomo (Pb) utilizando una energía de paso de 50 eV (figura 39). En el espectro del Pb 4f 7/2 para la muestra de PbS se pueden observar dos componentes principales, la primer componente es observada en 137.78 eV esta atribuido al PbS, la segunda componente se encuentra en 139.78 eV el cual es atribuido sulfato de plomo (PbSO₄), el cual podría ser consecuencia de la oxidación que se da en el PbS al ser expuesto al ambiente⁵⁹. La muestra GO/PbS en su espectro de Pb 4f presenta de igual manera dos componentes, las cuales son en primer lugar el pico atribuido al PbS en 137.8 eV, y la segunda componente encontrada en 139.51 eV, la cual con una menor intensidad es atribuida al PbSO₄ producto de la oxidación del PbS. Después de realizar los procesos de reducción, se observa un cambio evidente en el espectro del Pb 4f, principalmente para las muestras reducidas mediante procesos térmicos. En la muestra GOTr300° se observan 3 componentes principales para el pico Pb 4f, el primero atribuido al PbS se encuentra en 138.5 eV, la segunda componente que se encuentra en 140.32 eV se atribuye al PbSO₄; finalmente se puede notar una tercera componente, la cual se encuentra en 137.51 eV y es atribuida al PbO, este oxido de plomo es formado al exponer el PbS a elevadas temperaturas. Esto quedó demostrado en el estudio realizado por S.I. Sadovnikov et al.⁶⁰, en el cual expusieron que al someter al PbS a temperaturas de calentamiento de 600 k (327°C) se generaba el PbO. Estos comportamientos en las componentes de los picos Pb 4f también se encuentran presentes en las muestras que fueron reducidas a 400° y 500°C. Finalmente, en la muestra que fue reducida con hidracina se observa un comportamiento como el de las muestras no reducidas, esto debido a que este proceso fue realizado a temperaturas mucho menores (80°C) que el proceso de reducción térmica.

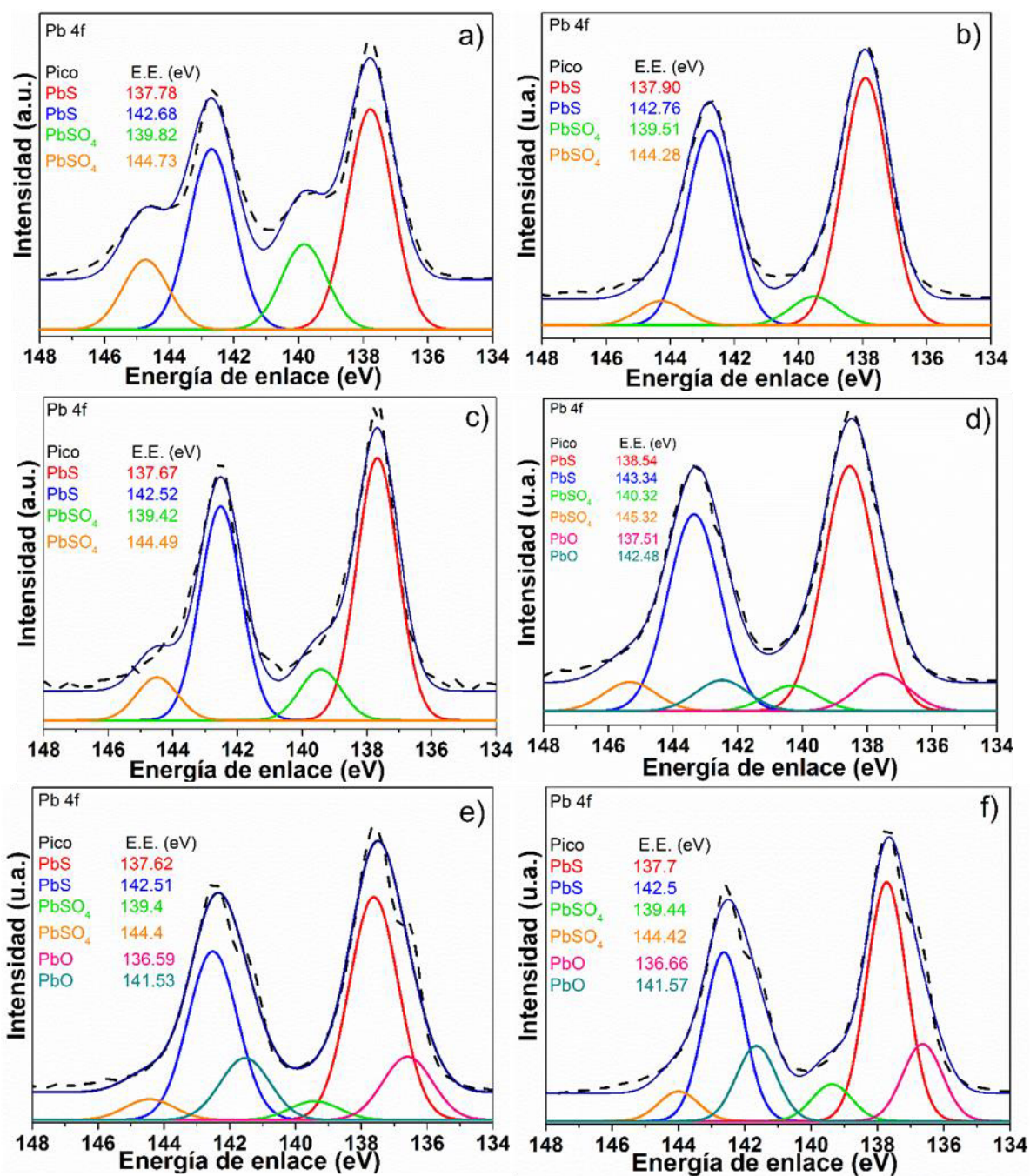


Figura 39 Deconvolución de los espectros de XPS del Pb 4f (a) PbS, (b) GO/PbS, (c) QrGO, (d) GOTr300°, (e) GOTr400°, (f) GOTr500°.

Mediante el experimento realizado en el XPS para verificar el perfil de la composición a lo largo del espesor de las películas de material híbrido, se lograron obtener los resultados mostrados en la figura 40. En estos resultados se observa la composición elemental del material híbrido para cada uno de los 19 niveles analizados.

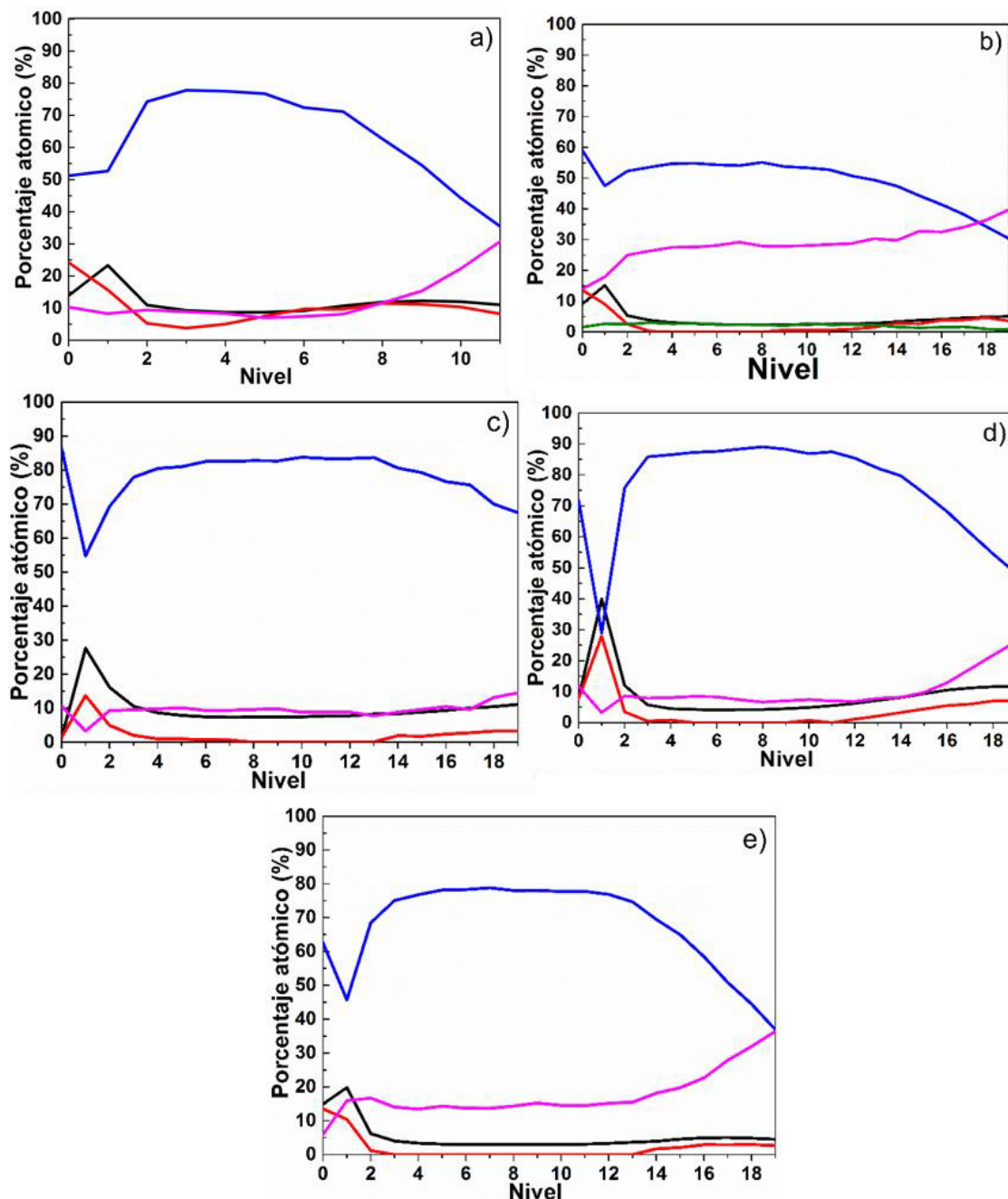


Figura 40 Espectros de porcentaje atómico mostrando los elementos constituyentes: C (Azul), Pb (Negro), S (Rojo), O (Rosa), y N (verde) para cada una de: (a) GO/PbS, (b) QrGO, (c) GOTr300°, (d) GOTr400°, (e) GOTr500°.

De manera contraria a lo que se esperaba al realizar una configuración de capa por capa para los materiales híbridos, se observa que las señales del Pb y el S pueden ser detectadas a lo largo de todo el espesor de la película, lo que podría explicarse si asumimos que el haz de iones utilizado para realizar el estudio a diferentes profundidades, tiene la energía suficiente para ir “introduciendo” pequeñas cantidades de Pb y S desde las capas superiores, las cuales son las que contienen el PbS, y esto ocasiona que las señales de dichos elementos puedan ser detectadas a lo largo de todo el espesor de la película. Estas observaciones necesitan ser corroboradas utilizando técnicas de microscopía electrónica de transmisión.

3.4 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

Otra herramienta importante a la hora de estudiar los cambios estructurales en los materiales es la espectroscopia de FTIR. En la figura 41 se muestran los espectros del PbS y, GO materiales base para el material híbrido a fabricar. El PbS presenta bandas en 1,418.4 y 1,016.96 cm^{-1} atribuidas a la frecuencia de las moléculas diatómicas de PbS^{61} , en 1,116.58 cm^{-1} atribuida al estiramiento simétrico de los grupos sulfonatos $\text{S}=\text{O}^{62}$, los cuales pueden estar relacionados al PbSO_4 , que, de acuerdo a los estudios de XPS, se encuentra en la película delgada de nanopartículas de PbS; otra banda en 1,630.69 cm^{-1} atribuida al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$; las bandas características de la vibración simétrica del grupo metilo (CH_2) entre 2,923 – 2,849 cm^{-1} y una última banda asignada al estiramiento de los enlaces OH en 3,433.93 cm^{-1} . En el GO se presentan las bandas características que se encuentran en su estructura; se observa una banda a 1,625.94 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$, debido a la estructura del GO, otra banda a 1,730 cm^{-1} que corresponde a la vibración de los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), además de las bandas asociadas al estiramiento y flexión de los enlaces O-H en 3,404 y 1,399.43 cm^{-1} respectivamente. Finalmente, se tiene una banda en 1,073.88 cm^{-1} , la cual puede ser atribuida al estiramiento de los enlaces C-O-C en su estructura⁵³. En la figura 42 se observan los espectros de FTIR de los materiales híbridos fabricados. La película de GO/PbS presenta las mismas bandas características que el GO, ubicadas en 3,436.3, 1,408.32, 1,625.94 y 1,051 cm^{-1} , las cuales son atribuidas a los estiramientos y flexiones de los enlaces OH y, C-OH, respectivamente; y al estiramiento de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y C-O-C. Estos resultados combinados con los de XPS demuestran que el GO presenta una estructura con abundantes grupos funcionales ricos en O. Las muestras que fueron reducidas presentan una fuerte disminución en las bandas asignadas a grupos funcionales en base a O, comparados con las bandas que

presentaban el GO y GO/PbS. De manera particular, la muestra QrGO presenta una banda en $3,444.61\text{ cm}^{-1}$, la cual es similar a la que se encuentra en GO y GO/PbS, y una banda en $1,195.30\text{ cm}^{-1}$ la cual es atribuida al estiramiento del grupo amino (NH), se observa una desaparición total de las bandas ubicadas en $1,701$, $1,408$ y $1,185.95\text{ cm}^{-1}$, esto demuestra que existe una clara reducción en la muestra QrGO, ya que comprueba que la hidracina ataca los grupos carbonilo y epoxi⁶³. La muestra GOTr300° muestra bandas características en $3,444.05$, $1,617.64\text{ cm}^{-1}$, atribuidas a las vibraciones de los enlaces C=C; en $1,385.2\text{ cm}^{-1}$, atribuida a las vibraciones de los grupos OH; y la banda ubicada en $1,054.31\text{ cm}^{-1}$, la cual es atribuida a los estiramientos de los grupos carbonilo o alcoxi. En la muestra GOTr400° se observan las bandas debidas al estiramiento y flexión de los grupos OH; ubicadas en $3,502.12$ y $1,404.76\text{ cm}^{-1}$, respectivamente; se observa una reducción en la intensidad de las bandas C-O-C ($1,233.99\text{ cm}^{-1}$) y C=O ($1,714.89\text{ cm}^{-1}$), finalmente se tiene la banda ubicada en $1,556.57\text{ cm}^{-1}$ debida al estiramiento del enlace C=C del GO. GOQr, GOTr300° y GOTr400° se caracterizan por la presencia de 2 bandas ubicadas entre $2,950$ y $2,800\text{ cm}^{-1}$, las cuales son atribuidas a las vibraciones de los estiramientos de los grupos metileno (CH_2), lo que implica que la conjugación sp^2 del carbón en estas muestras aún no se encuentra restaurada⁶³, y esto ayuda a entender de mejor manera los resultados mostrados en la sección 3.2.

Finalmente, la muestra GOTr500° presenta la banda de los grupos OH en $3,430.37\text{ cm}^{-1}$, la banda asignada al enlace C=C en $1,569.61\text{ cm}^{-1}$, y una última en $1,223.31\text{ cm}^{-1}$ la cual es asignada al estiramiento de C-O-C. Esta muestra no presenta las bandas de los enlaces CH_2 por lo que se puede entender que los dominios sp^2 en la estructura del GO fueron restaurados.

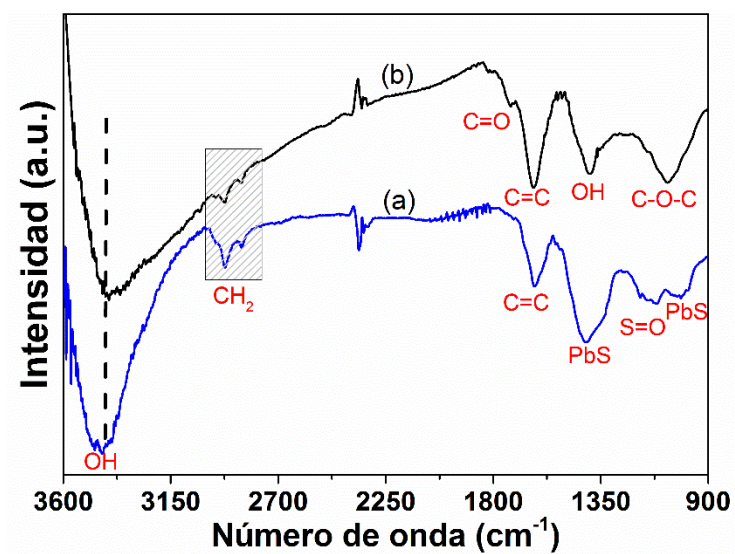


Figura 41 Espectros FTIR de las muestras de (a) PbS y (b) GO.

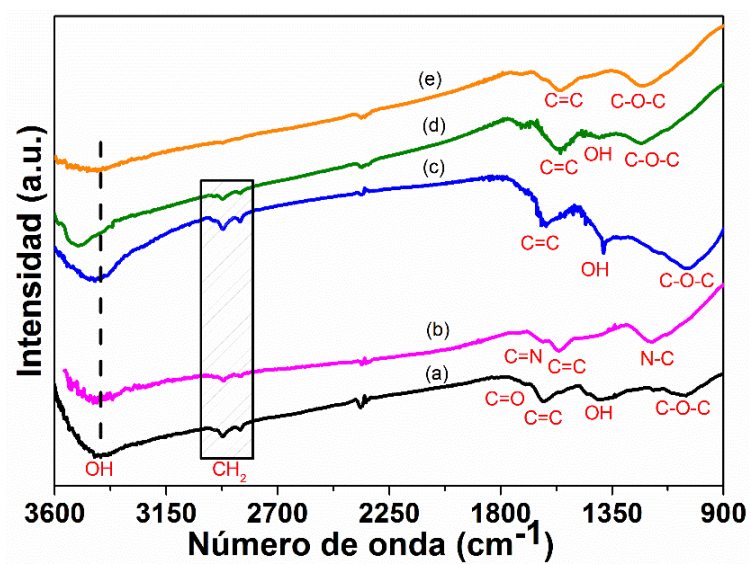


Figura 42 Espectros FTIR de las muestras del material híbrido (a) GO/PbS, (b) QrGO, (c) GOTr300°, (d) GOTr400° y (e) GOTr500°.

3.5 Análisis morfológico de las películas del material híbrido.

La caracterización morfológica de las películas del material híbrido formadas por las nanopartículas del PbS y el GO, fue estudiada utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM). Utilizando la señal de electrones secundarios se analizó la superficie de las distintas películas. En la figura 43 se observa la morfología encontrada en las películas fabricadas. En primer lugar, la figura 43a muestra a la película elaborada con nanopartículas de PbS, la cual denota ningún tipo de defecto superficial, este mismo comportamiento se observa en las películas de GO/PbS, GOTr300° y GOTr400° figuras 43c, 43e, 43f, respectivamente. La figura 43b muestra la superficie de la película formada con GO, la cual presenta una morfología rugosa característica del GO⁶⁴. Las películas que mostraron un mayor grado de reducción, como lo son QrGO y GOTr500°, presentan una superficie con una gran cantidad de defectos morfológicos, de manera particular para QrGO (figura 43d) se observa una superficie en la cual la película sufrió una fractura, esto como consecuencia de los cambios que sufre la estructura interna del GO, la cual termina llena de defectos al verse afectado por la hidracina y la eliminación de los grupos carbonilo y epoxi durante el proceso de reducción, tal y como se comprueba en los resultados de XPS, y FTIR. Para la muestra GOTr500° (figura 43g) se observa de igual manera una superficie llena de defectos microestructurales, lo que tiene como consecuencia una película de mala calidad, en la imagen se tiene una hoja de GO reducido y al usar una magnificación de x100k (figura 43h) se puede notar la presencia de las nanopartículas de PbS decorando al rGO, las cuales presentan tamaños de aproximadamente 25 nm (figura 43h), mucho mayor al tamaño original 3 nm (figura 32b) que tenían al momento de ser sintetizadas y usadas para fabricar las películas delgadas; ya que como se reporta en el estudio desarrollado por S. I. Sadovnikov⁶⁵, al someter las nanopartículas de PbS a temperaturas de calentamiento superiores a 700 K (427 °C), estas aumentan en tamaño debido a la coalescencia que ocurre a estas temperaturas.

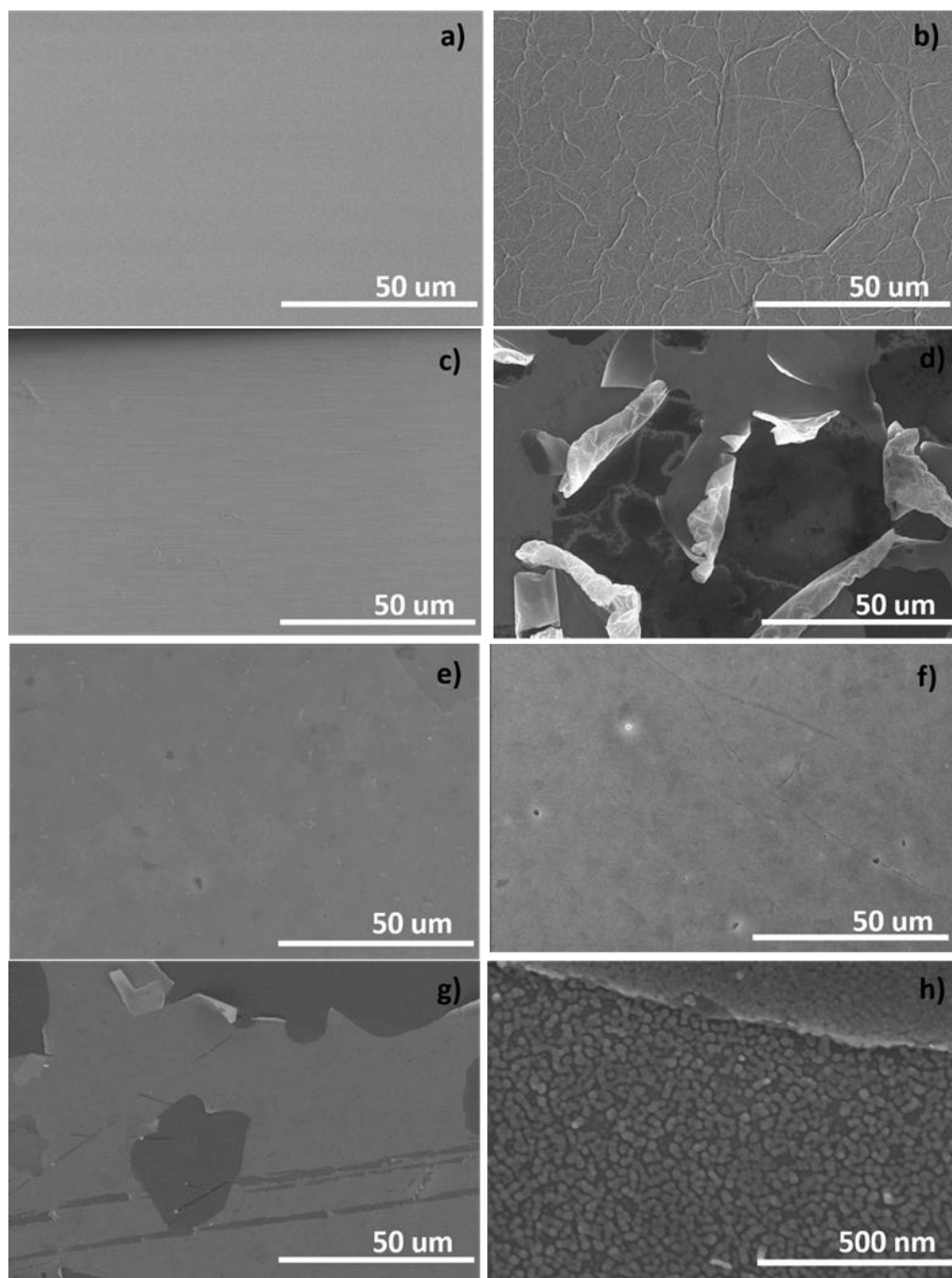


Figura 43. Micrografías de SEM que muestran la morfología de las películas elaboradas (a) PbS, (b) GO, (c) GO/PbS (d)GOQr, (e) GOTr300° (f) GOTr400° (g) GOTr500° y (h) imagen de 100x de GOTr500°.

3.6 Propiedades eléctricas y fotorespuesta.

Con el fin de obtener un entendimiento de las propiedades optoelectrónicas del material híbrido se realizaron estudios de curvas I-V, para poder obtener los valores de resistividad y estudios de fotorespuesta. Esto para cada una de las películas fabricadas.

La tabla 9 muestra los valores de resistividad calculados a partir de las curvas I-V, se puede notar la alta resistividad que tiene el GO, ya que las películas formadas por simplemente GO y la del material híbrido GO/PbS presentan valores de 4.48×10^4 y $3.11 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Esto debido, como se observó en los estudios de XPS y FTIR, a la presencia de grupos funcionales ricos en O, los cuales afectan de manera negativa las propiedades de transporte de portadores de carga del GO, lo que hace notar que es necesario un proceso de reducción para poder mejorar la conductividad. También se nota la alta resistividad para la película del PbS, esto como consecuencia a sus malas propiedades de transporte de carga, las cuales fueron mencionadas en la sección 1.2. Para las películas del material híbrido, posterior al proceso de reducción térmica se tienen valores de resistividad de 8.79, 0.1519 y $4.08 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, los cuales corresponden a las muestras GOTr300°, GOTr400° y GOTr500°, respectivamente. Estos bajos valores de resistividad denotan que si existe un buen transporte de carga en el material híbrido formado por rGO y las nanopartículas de PbS. La disparidad en estos valores se debe posiblemente al grado de reducción, de menor a mayor escala, respectivamente, como se observó en los estudios de XPS y FTIR. Finalmente, la muestra que tiene el valor más bajo de resistividad es la muestra QrGO con un valor de $9.86 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, la cual presenta 7 órdenes de magnitud menos que GO/PbS, lo cual indica que hubo una eliminación de los grupos funcionales en base a oxígeno, además, que el nitrógeno dopa la estructura del GO, volviéndolo un material similar en comportamiento a un metal, caracterizado por la presencia de un electrón de valencia extra en su estructura, lo que lo vuelve un mejor conductor⁶⁶.

Tabla 9. Resultados de resistividad calculados a partir de las curvas I-V obtenidas de las películas del material híbrido.

Muestra	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)
GO	4.48×10^4
PbS	1.00×10^5
GO/PbS	3.11×10^3
GOQr	9.86×10^{-4}
GOTr300°	8.79

GOTr400°	0.1519
GOTr500°	4.08×10^{-2}

Otro parámetro muy importante para evaluar si un material es apto para ser utilizado en aplicaciones de optoelectrónica son los estudios de su fotorespuesta o fotoconductividad. Para este apartado se prepararon blancos para las muestras de GOTr400°, y GOQr, ya que estas muestras son las que presentan mejores resultados en promedio de todas las caracterizaciones realizadas con anterioridad, esto, con el fin de tener un mejor entendimiento del rol de las nanopartículas en la generación de electrones fotogenerados en los materiales híbridos.

La figura 44 muestra los espectros de fotorespuesta para las muestras La película de PbS (figura 47a) presenta una corriente fotogenerada de 1.2 nA. Es notable apreciar que la película fabricada con GO (figura 47b) no presenta ningún tipo de corriente fotogenerada, en comparación, a la muestra GO/PbS (figura 47b) en la cual se da la combinación de la generación de portadores de carga fotogenerados en el PbS, pero debido a que el GO no ha sido sometido a un proceso de reducción, no se tiene buen transporte de cargas, por lo que se tiene una corriente fotogenerada de 6×10^{-3} nA. Cuando se realiza el proceso de reducción se tienen cambios en la corriente fotogenerada para el material híbrido; en primer lugar, la muestra GOTr300° (figura 47d) presenta una corriente fotogenerada de 1.8 nA. La figura 47e muestra la comparación entre una película de GO reducido a 400° y la película del material híbrido, y existe una diferencia con respecto a la fotorespuesta ya que la muestra GOTR400°/PbS presenta una corriente fotogenerada de 14 nA estos valores son mayores a los generados por la película de PbS y la película de PbS/GO, lo que hace pensar que el GO reducido está contribuyendo de manera positivo en el transporte de los portadores de carga fotogenerados en el material híbrido; y adicionalmente, esto evidencia que los portadores de carga fotogenerados en las nanopartículas de PbS se están transfiriendo al GO al momento de ser generados, caso contrario a la película fabricada únicamente con GO reducido a 400°. A pesar de que GOQr (figura 47c) presenta una corriente fotogenerada de 2×10^3 nA no se tiene un buen espectro de fotorespuesta, este comportamiento podría ser atribuido a los defectos presentes en la morfología de la película formada por este material híbrido, observados en los resultados de SEM.

Una consecuencia a los defectos estructurales en la morfología de la película de la muestra GOTr500° (figura 47f) es la notable ausencia de fotorespuesta; ya que como se observó en los estudios de SEM, no se tiene una buena superficie a través de la cual los portadores de carga fotogenerados se puedan mover en el material; además que, a diferencia de la muestra QrGO, la cual también presenta defectos en su morfología, al existir un aumento en el tamaño de las nanopartículas, consecuencia de la temperatura de reducción del GO, el rango en el que estas absorben luz se ve afectado, sufriendo un corrimiento hacia el rojo⁶⁷; razones por las cuales en la figura 47f no se tiene el comportamiento de fotorespuesta observado en las otras muestras de los materiales híbridos.

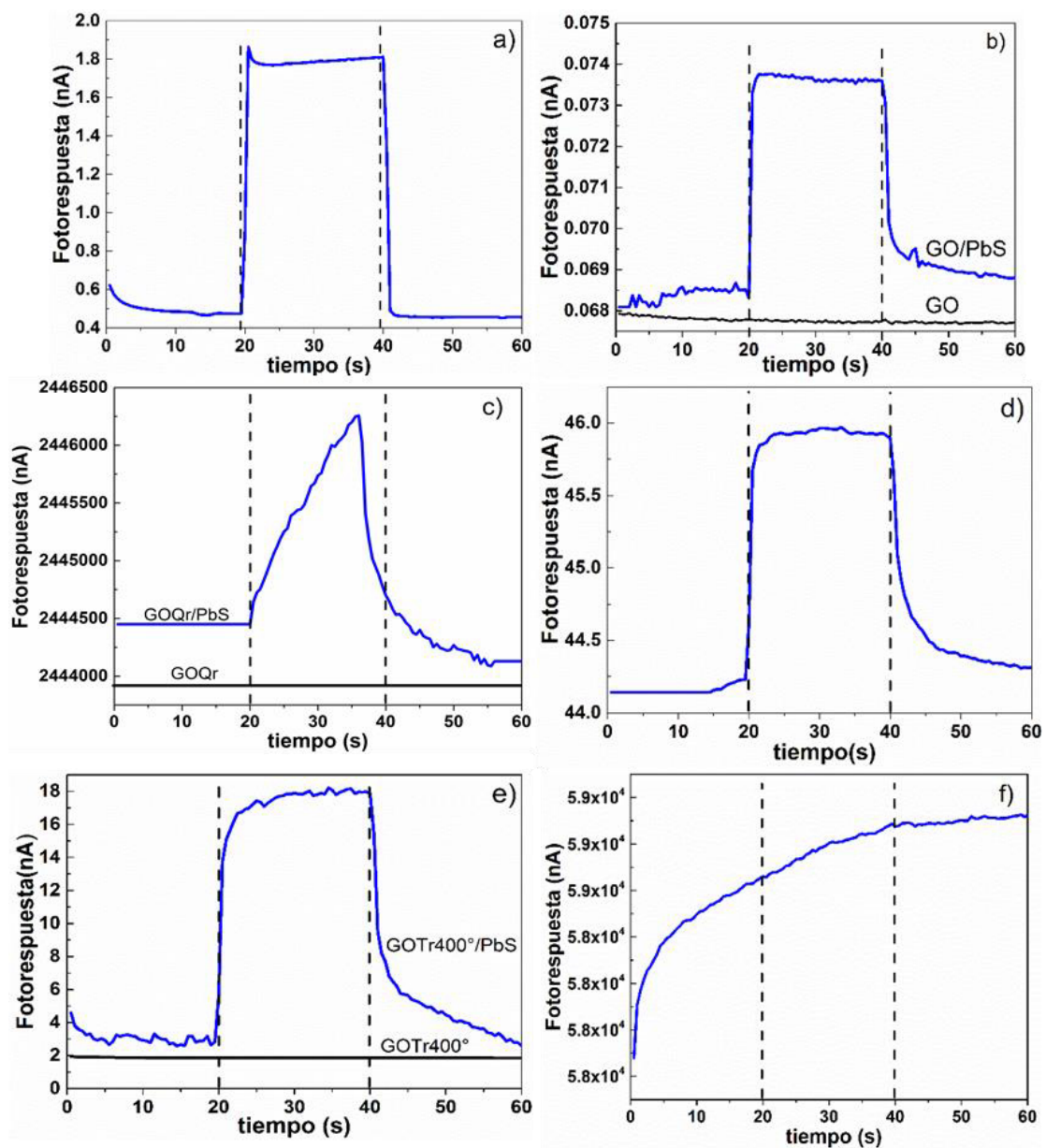


Figura 44. Gráficas de fotorespuesta para las muestras fabricadas (a) PbS, (b) GO/PbS, (c) GOQr, (d) GOTr300°, (e) GOTr400°, (f) GOTr500°.

4

CONCLUSIONES

Conclusiones

En el presente proyecto de titulación, se fabricaron películas delgadas de un material híbrido utilizando nanopartículas de PbS y GO, las cuales presentaban una estructura capa por capa, utilizando la técnica de depósito por *dip coating*. Estas películas fueron sometidas a procesos de reducción química utilizando hidracina, y reducción térmica utilizando temperaturas de 300°, 400° y 500° C.

Los análisis para las propiedades ópticas realizados nos muestran que el PbS utilizado presenta un E_g de 1.4 eV y el GO tiene un E_g de 2 eV. Las películas del material híbrido presentaron elevados valores en los coeficientes de absorción, lo cual hace pensar que la combinación del GO con las nanopartículas de PbS afecta de manera positiva en sus propiedades de absorción de luz en el rango del visible, lo que constituye una mejora del material híbrido comparado con las películas delgadas de solamente nanopartículas de PbS, pensando en posibles aplicaciones fovoltaicas.

Tal y como se observó en los resultados de XPS, FTIR y Raman se logró un exitoso proceso de reducción para las muestras QrGO, GOTr300, GOTr400 y GOTr500. Consecuencia de la eliminación de los distintos grupos funcionales ricos en O que se encontraban en las películas del material híbrido.

La reducción realizada utilizando hidracina, y la reducción térmica utilizando una temperatura de 500°C, tuvieron un impacto significativamente negativo en la morfología de las películas, tal como se observó en las micrografías de SEM, y en la fotorespuesta. Caso contrario a las muestras que presentaban una reducción térmica con temperaturas de 300° y 400°C, las cuales presentan muy buenos resultados de corriente fotogenerada.

En los resultados de fotorespuesta para las películas del material híbrido, es evidente notar que se producen portadores de carga fotogenerados por parte de las nanopartículas de PbS, en comparación a las películas que únicamente contenían GO, tal y como se observó en las muestras GO/PbS, GOQr y, GOTr400.

Se tuvo una mejora en los valores de resistividad, los cuales sufrieron una disminución de $3.11 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ para GO/PbS hasta $9.86 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ para la muestra GOQr, $8.79 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ para GOTr300, $0.1519 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ para GOTr400, y $4.08 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ para GOTr500; esto consecuencia de las propiedades de transporte de carga por parte del rGO. De manera general la muestra GOTr400 es la que mostró un mejor balance en

todos los resultados obtenidos, ya que presenta una película con pocos defectos superficiales, buenos valores de resistividad para aplicaciones optoelectrónicas, y buenos valores de corriente fotogenerada, todo esto consecuencia de la combinación de la estructura 2D del GO y la estructura 0D de las nanopartículas de PbS que dan origen a este material híbrido.

Recomendaciones

- Se recomienda realizar estudios más amplios acerca de las propiedades eléctricas del material, analizando y estudiando los mecanismos de transporte de carga en este material híbrido, el tipo de portadores que son generados, así como la movilidad de estos portadores de carga.
- Es necesario probar alternativas en el proceso de reducción térmica, de tal manera, que se encuentren métodos más amigables con el PbS y que permitan tener mejores desempeños para el material híbrido.
- Realizar caracterizaciones utilizando microscopia electrónica de transmisión para obtener imágenes de sección transversal de las películas delgadas.
- Finalmente, desarrollar aplicaciones de este material híbrido para dispositivos optoelectrónicos tales como puede ser celdas solares o en fotodetectores.

REFERENCIAS

1. A. M. Portis, H. D. Y. *Electronica de semicondutores*. (Editorial Reverte, 1974).
2. Guillermo Aguilar. *LA FÍSICA CONTEMPORÁNEA. Coordinación de la investigación científica. Dirección general de difusión cultural* (Universidad Nacional Autónoma de México, 1983).
3. Bakshi, U. A. & Bakshi, A. V. *Electromagnetic Theory*. (2017).
4. Karlický, F. & Turoň, J. Fluorographane C₂ FH: Stable and wide band gap insulator with huge excitonic effect. *Carbon N. Y.* **135**, 134–144 (2018).
5. Openov, L. A. & Podlivaev, A. I. Insulator band gap in graphane nanoribbons. *Semiconductors* **45**, 633–635 (2011).
6. Cardarelli, F. & Cardarelli, F. Materials Handbook. (2008). doi:10.1007/978-1-84628-669-8
7. Fox, M. *Optical Properties of Solids. Oxford Master Series for condensed matter physics* (2001). doi:10.1119/1.1691372
8. Winkelmann, J. *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Optica Acta: International Journal of Optics* **32**, (1985).
9. Warner, J. H., Thomsen, E., Watt, A. R., Heckenberg, N. R. & Rubinsztein-Dunlop, H. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of ligand-capped PbS nanocrystals. *Nanotechnology* **16**, 175–179 (2005).
10. Zhao, Z. *et al.* Synthesis of size and shape controlled PbS nanocrystals and their self-assembly. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **355**, 114–120 (2010).
11. Hines, M. A. & Scholes, G. D. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution. *Adv. Mater.* **15**, 1844–1849 (2003).
12. Yu, Y., Zhang, K. & Sun, S. Applied Surface Science One-pot aqueous synthesis of near infrared emitting PbS quantum dots. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 7181–7187 (2012).
13. Garcia-Gutierrez, D. I. *et al.* Aberration corrected STEM study of the surface of lead chalcogenide nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **118**, 22291–22298 (2014).
14. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. **306**, 666–669 (2004).
15. Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W. & Calizo, I. Superior Thermal Conductivity of. *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008).
16. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (80-.)*. **321**, 385–388 (2008).

17. Nair, R. R. *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* (80-.). **320**, 1308 (2008).
18. Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. **81**, (2007).
19. Ratinac, K. R., Yang, W., Gooding, J. J., Thordarson, P. & Braet, F. Graphene and related materials in electrochemical sensing. *Electroanalysis* **23**, 803–826 (2011).
20. González Carmona, J., Vozmediano, M. A. H. & Guinea, F. *Investigacion y ciencia*. (Prensa Científica, 2010).
21. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **149**, 249–259 (1859).
22. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
23. Nasrollahzadeh, M., Babaei, F., Fakhri, P. & Jaleh, B. Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. *RSC Adv.* **5**, 10782–10789 (2015).
24. Zheng Qingbin, K. J.-K. *Graphen for Transparent Conductors*. (2015). doi:10.1007/978-1-4939-2769-2
25. Pei, S. & Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* **50**, 3210–3228 (2012).
26. Park, S. *et al.* Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N. Y.* **49**, 3019–3023 (2011).
27. Castro-Beltrán, A., Sepúlveda-Guzmán, S., De La Cruz-Hernández, W. J. & Cruz-Silva, R. Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías XIV*, 34–42 (2011).
28. Gao, X., Jang, J. & Nagase, S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide : Reaction Mechanisms and Design. *J. Phys. Chem. C* **114**, 832–842 (2010).
29. Wang, R., Wang, Y., Xu, C., Sun, J. & Gao, L. Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms. *RSC Adv.* **3**, 1194–1200 (2013).
30. Mattevi, C. *et al.* Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2577–2583 (2009).
31. Cui, Y. *et al.* Sensitive detection of hydrogen peroxide in foodstuff using an organic-inorganic hybrid multilayer-functionalized graphene biosensing platform. *Microchim. Acta* **174**, 137–144 (2011).
32. Liu, Y. *et al.* Luminescent AIZS-GO nanocomposites as fluorescent probe for detecting copper(II) ion. *Sensors Actuators, B Chem.* **233**, 25–30 (2016).
33. Wang, H. & Dai, H. Strongly coupled inorganic–nano-carbon hybrid materials for energy storage. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3088 (2013).

34. Dagher, S., Haik, Y., Tit, N. & Ayesh, A. PbS/CdS heterojunction quantum dot solar cells. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 3328–3340 (2016).
35. Conings, B. *et al.* Perovskite-based hybrid solar cells exceeding 10% efficiency with high reproducibility using a thin film sandwich approach. *Adv. Mater.* **26**, 2041–2046 (2014).
36. Tong, L. *et al.* Recent progress in the preparation and application of quantum dots/graphene composite materials. *RSC Adv.* **7**, 47999–48018 (2017).
37. Yu, T. *et al.* Graphene Coupled with Silicon Quantum Dots for High-Performance Bulk-Silicon-Based Schottky-Junction Photodetectors. *Adv. Mater.* 4912–4919 (2016). doi:10.1002/adma.201506140
38. Nikitskiy, I. *et al.* Integrating an electrically active colloidal quantum dot photodiode with a graphene phototransistor. *Nat. Commun.* **7**, 1–8 (2016).
39. Kim, B. S. *et al.* High Performance PbS Quantum Dot/Graphene Hybrid Solar Cell with Efficient Charge Extraction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 13902–13908 (2016).
40. Tavakoli, M. M., Aashuri, H., Simchi, A. & Fan, Z. Hybrid zinc oxide/graphene electrodes for depleted heterojunction colloidal quantum-dot solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 24412–24419 (2015).
41. Xiao, F. X., Miao, J. & Liu, B. Layer-by-layer self-assembly of CdS quantum dots/graphene nanosheets hybrid films for photoelectrochemical and photocatalytic applications. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1559–1569 (2014).
42. Zhang, X. *et al.* Synthesis of CdS quantum dots decorated graphene nanosheets and non-enzymatic photoelectrochemical detection of glucose. *Electrochim. Acta* **133**, 615–622 (2014).
43. Gong, M. *et al.* All-Printable ZnO Quantum Dots/Graphene van der Waals Heterostructures for Ultrasensitive Detection of Ultraviolet Light. *ACS Nano* **11**, 4114–4123 (2017).
44. Sima, C., Marzari, G. & Boix, P. P. High performance PbS Quantum Dot Sensitized Solar separation †. 13835–13843 (2013). doi:10.1039/c3cp51651b
45. Song, X. *et al.* Graphene and PbS quantum dot hybrid vertical phototransistor. *Nanotechnology* **28**, (2017).
46. Ghosh, S., Pal, T., Joung, D. & Khondaker, S. I. One pot synthesis of RGO/PbS nanocomposite and its near infrared photoresponse study. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **107**, 995–1001 (2012).
47. Marcano, D. C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
48. Chuanyu, S. & Yu, W. Synthesis and characterization of graphene Thin Films by chemical reduction of Exfoliated and Inter. *Mater. Sci.* **0**, 11–13 (2015).
49. El-Menawy, E. M. *et al.* Structural, optical and electrical properties of PbS and PbSe quantum dot thin films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 10070–10077 (2016).

50. Zolanvari, A., Sadeghi, H., Norouzi, R. & Ranjgar, A. Surface plasmons and optical properties of TiO₂/X(X = Au and Ag) nanostructure thin films. *Chinese Phys. Lett.* **30**, (2013).
51. Brus, L. E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *J. Chem. Phys.* **79**, 5566–5571 (1983).
52. Gupta, A. *et al.* <Raman Scattering from High-Frequency phonons in supported n-graphene layer films.pdf>. 1–7 (2006). doi:10.1021/nl061420a
53. Tavakoli, M. M. *et al.* Physicochemical properties of hybrid graphene–lead sulfide quantum dots prepared by supercritical ethanol. *J. Nanoparticle Res.* **17**, (2015).
54. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).
55. Esfandiar, A., Irajizad, A., Akhavan, O., Ghasemi, S. & Gholami, M. R. Pd-WO₃/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 8169–8179 (2014).
56. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
57. Yang, D. *et al.* Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon N. Y.* **47**, 145–152 (2009).
58. Dong, X. *et al.* Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2164 (2010).
59. Luther, J. M., Matt Law, Qing Song, Craig L. Perkins, M. C. B., Nozik, and A. J. N. & *. Structural, optical, and electrical properties of self assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1,2 ethanedithiol. *ACS Nano* **2**, 271–280 (2008).
60. Sadovnikov, S. I., Kozhevnikova, N. S. & Rempel, A. A. Oxidation of nanocrystalline lead sulfide in air. *Russ. J. Inorg. Chem.* **56**, 1864–1869 (2011).
61. Shaban, M., Rabia, M., El-Sayed, A. M. A., Ahmed, A. & Sayed, S. Photocatalytic properties of PbS/graphene oxide/polyaniline electrode for hydrogen generation. *Sci. Rep.* **7**, 1–13 (2017).
62. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encycl. Anal. Chem.* 1–23 (2006). doi:10.1002/9780470027318.a5606
63. Ren, P. G., Yan, D. X., Ji, X., Chen, T. & Li, Z. M. Temperature dependence of grapheme oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology* **22**, (2011).
64. Zheng, D. *et al.* In situ thermal reduction of graphene oxide for high electrical conductivity and low percolation threshold in polyamide 6 nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **72**, 284–289 (2012).
65. Sadovnikov, S. I., Kozhevnikova, N. S. & Rempel, A. A. Stability and recrystallization of PbS nanoparticles. *Inorg. Mater.* **47**, 837–843 (2011).
66. Fujisawa, K. *et al.* Enhanced electrical conductivities of N-doped carbon

- nanotubes by controlled heat treatment. *Nanoscale* **3**, 4359–4364 (2011).
67. Su, G., Liu, C., Deng, Z., Zhao, X. & Zhou, X. Size-dependent photoluminescence of PbS QDs embedded in silicate glasses. *Opt. Mater. Express* **7**, 2194 (2017).